A Monsieur le Docteur Verneuil
membre de l'Institut
E. Mallard
10

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. Ernest MALLARD,

INSPECTEUR GÉNÉRAL DES MINES, PROFESSEUR DE MINÉRALOGIE
A L'ÉCOLE NATIONALE DES MINES

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1890

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. Ernest MALLARD,

INSPECTEUR GÉNÉRAL DES MINES, PROFESSEUR DE MINÉRALOGIE
A L'ÉCOLE NATIONALE DES MINES.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1890

TITRES SCIENTIFIQUES.

Ancien Professeur de Minéralogie, Géologie et Exploitation à l'École des mineurs de Saint-Étienne.	1859-1872
Professeur de Minéralogie à l'École nationale supérieure des Mines.	1872
Ancien Président de la Société minéralogique de France.	1879
Ancien Président de la Société géologique de France. . .	1885
Président de la Société française de Physique.	1890
Docteur, *hon. causâ,* de l'Université de Bologne.	1888
Membre Correspondant de l'Académie des Sciences de Turin	Février 1885
Membre Correspondant de l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg.	Janvier 1889.

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. Ernest MALLARD,

Inspecteur général des Mines, Professeur de Minéralogie à l'École nationale des Mines.

I. — MINÉRALOGIE.

1. CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE.

ÉTUDE DES CRISTAUX HOMOGÈNES.

Dans une série de Mémoires publiés en 1848 et 1849, Bravais, dont je m'honore d'avoir été l'élève, a développé une théorie nouvelle de la structure des corps cristallisés, d'après laquelle ceux-ci seraient constitués par des molécules polyatomiques, disposées dans l'espace parallèlement entre elles et de manière que leurs centres de gravité occupent les nœuds d'un système réticulaire, formé par des parallélépipèdes identiques et juxtaposés.

Cette remarquable théorie, qui n'est au fond que le développement logique des vues du créateur de la Cristallographie, l'illustre abbé Haüy, avait été exposée par Bravais d'une façon très complète, mais avec un appareil géométrique un peu compliqué. En France, les idées de Bravais n'avaient attiré l'attention que d'un petit nombre de savants; elles étaient

à peu près inconnues à l'étranger. Je les pris pour base de mon enseignement lorsque j'eus l'honneur, en 1872, de succéder à M. Daubrée dans la chaire de Minéralogie, à l'École nationale des Mines.

Après quelques années, j'entrepris de publier, avec quelques développements, la partie purement cristallographique de mon Cours, sous le titre de *Traité de Cristallographie géométrique et physique* (¹).

Le tome premier de cet Ouvrage a paru en 1879; il est uniquement consacré à la *cristallographie géométrique*. Le tome second, consacré à l'étude des propriétés physiques qui ont des rapports avec la structure cristalline, a paru en 1884. Un troisième volume, qui doit compléter l'Ouvrage, comprendra l'étude des groupements cristallins, ainsi que celle du polymorphisme, de l'isomorphisme et de la cristallogénèse. Retardé principalement par les recherches que j'ai entreprises pour élucider quelque peu ces importantes questions, il n'a pas encore été publié, et le sera, j'espère, prochainement. Les éléments en sont dispersés dans une série de Mémoires dont j'aurai à rendre compte.

Caractère de nécessité de la théorie de Bravais. — Le premier Chapitre de mon premier Volume est consacré à l'exposé de la théorie de Bravais sur la structure cristalline et à la démonstration de son caractère de nécessité. Je montre qu'elle n'est qu'une conséquence géométrique nécessaire de l'homogénéité cristalline supposée, c'est-à-dire de cette donnée primordiale, fournie par l'expérience, que les propriétés physiques d'un cristal, évaluées suivant une même direction de l'espace, se reproduisent identiques en chaque point de la masse cristalline.

Il est vrai que tous les cristaux ne sont pas homogènes, mais la théorie est expressément restreinte à ceux qui le sont.

La théorie de Bravais devient ainsi une théorie rationnelle, à laquelle les faits cristallographiques ne peuvent pas plus échapper qu'un corps en mouvement ne peut se soustraire aux lois rationnelles de la Mécanique.

La structure de la molécule cristallographique, la maille parallélépipédique suivant laquelle sont coordonnés les centres de gravité moléculaires sont des réalités physiques au même titre que la masse. Il est vrai que les conditions géométriques que fournit la théorie de Bravais ne nous appren-

---

(¹) *Traité de Cristallographie géométrique et physique*, t. I (400 pages avec Atlas de 9 planches); 1879, et *Cristallographie*, par M. Mallard, dans *Encyclopédie chimique* de M. Fremy, t. I, p. 610-774; 1882.

nent absolument rien sur les propriétés intimes de la matière, accessibles à l'expérience seule; mais il n'est pas moins certain que cette théorie est indispensable pour coordonner les faits expérimentaux et pour aider à en trouver la vraie signification physique. C'est pour avoir méconnu cette vérité et pour avoir mutilé la Science sous prétexte de la soustraire à toute vaine hypothèse, en considérant les lois cristallographiques comme de simples rapports angulaires vérifiés par l'observation, que les nombreux et beaux travaux faits sous l'inspiration des écoles de Naumann, de Miller, etc., sont si souvent demeurés frappés de stérilité.

Dans les Chapitres qui suivent, j'expose successivement les propriétés géométriques des systèmes réticulaires; les théorèmes généraux sur la symétrie des polyèdres et des réseaux; la classification des édifices moléculaires (j'appelle ainsi l'ensemble des molécules cristallographiques dont la structure nous est inconnue et du système réticulaire, accessible à l'observation, qui définit la position de leurs centres de gravité) suivant le genre de symétrie qu'ils possèdent, cette symétrie résultant à la fois de celle des molécules et de celle du système réticulaire.

J'expose ensuite les divers systèmes de représentations graphiques d'un système réticulaire, en insistant sur celui qui consiste dans la projection gnomonique des pôles du réseau polaire imaginé par Bravais. Cette projection gnomonique est, en effet, des plus instructives et peut, comme je l'ai montré, jouer un rôle très utile dans les calculs cristallographiques.

Après ces Chapitres d'exposition générale, j'étudie successivement chacun des sept systèmes cristallins en donnant pour chacun d'eux les formes simples holoédriques et hémiédriques, les principaux systèmes d'axes coordonnés auxquels on les rapporte, les formules algébriques qui représentent les angles mutuels des faces ou des arêtes, etc.

Pour chaque système cristallin, je donne des figures montrant la projection gnomonique des nœuds du système polaire. Ces projections permettent de lire, à simple vue, pour chaque nœud, les caractéristiques de la face cristalline à laquelle il correspond. Des épures dressées avec soin, et se rapportant à chacun des systèmes cristallins, sont réunies dans un Atlas joint à l'Ouvrage; elles sont très utiles pour la solution des nombreuses questions de détail qui se présentent à chaque instant dans la pratique. L'exemple que j'ai donné a été suivi, et des épures toutes semblables ont été publiées récemment en Allemagne par M. V. Goldschmidt.

Après avoir indiqué les systèmes de notation, malheureusement trop nombreux, qu'ont imaginés les cristallographes pour représenter les faces

cristallines, je donne les procédés qu'on emploie pour mesurer les angles de ces faces, et j'en discute les causes d'erreur.

Modification dans la marche des calculs cristallographiques. Emploi d'une construction graphique. — J'expose ensuite la marche des calculs cristallographiques qu'on doit faire pour déduire, des mesures angulaires, les paramètres du système réticulaire et les caractéristiques de chaque face. J'ai introduit dans ces calculs quelques innovations qui ne me semblent pas sans intérêt. Utilisant la projection gnomonique des nœuds du réseau polaire, j'ai montré que les formules utilisées pour les calculs sont en quelque sorte écrites sur cette projection. J'ai montré qu'elle constitue aussi une épure au moyen de laquelle on peut suivre graphiquement les calculs, de manière à éviter les erreurs de signe si faciles à commettre et les grosses erreurs de chiffres.

Rapport entre la densité réticulaire et l'importance de la forme cristalline. — Le dernier Chapitre du tome premier de mon Ouvrage est consacré à la discussion de l'exactitude du rapport que Bravais avait cru pouvoir établir entre l'importance des diverses faces cristallines et leur densité réticulaire, c'est-à-dire le nombre relatif des centres moléculaires qu'elles comprennent dans l'unité de surface. Je montre que, si l'importance des faces est en général d'autant plus grande que la densité réticulaire est plus élevée, la loi paraît cependant soumise à de nombreuses exceptions sur lesquelles j'ai appelé l'attention des cristallographes.

Le Volume se termine par des Tableaux, plus détaillés qu'on ne l'avait encore fait, permettant de passer aisément d'un système de notations symboliques à un autre.

Depuis la publication de mon Ouvrage, la théorie de Bravais a pris, dans la Science, le rang qui lui appartient. Adoptant, à peu de chose près, le mode d'exposition que j'avais employé, M. de Lapparent en a fait la base de la partie cristallographique de son *Traité de Minéralogie*. A l'étranger, elle est devenue d'un usage courant, et une traduction des Mémoires de Bravais en langue allemande va paraître incessamment.

Je crois pouvoir m'attribuer quelque part dans un résultat dont la Science française ne peut que s'applaudir.

ÉTUDE DES CRISTAUX NON HOMOGÈNES. — GROUPEMENTS CRISTALLINS.

Tous les cristaux ne sont pas homogènes; un très grand nombre, bien qu'homogènes au point de vue de la composition chimique et de la densité, sont composés de parties qui s'enchevêtrent entre elles suivant certaines lois. Ces parties sont identiques d'une manière absolue; elles ne diffèrent entre elles que par leur orientation relative dans la masse cristalline. C'est à ces enchevêtrements que j'ai donné le nom général de *groupements cristallins*. Ces groupements se rencontrent dans un nombre considérable de cristaux; pour beaucoup d'entre eux, ils constituent un phénomène normal et constant. La théorie de Bravais, qui suppose l'homogénéité, est naturellement muette à leur égard, et les lois auxquelles ils obéissent ne sont accessibles qu'à l'observation. Celle-ci exige d'ailleurs le plus souvent le recours aux procédés optiques, et c'est la raison pour laquelle j'ai reporté, dans mon Ouvrage comme dans mon Cours, l'étude des groupements après celle des propriétés physiques.

Les groupements cristallins avaient été un peu négligés par les cristallographes; des deux modes sous lesquels ils se présentent, un seul était bien connu. C'est à établir les lois auxquelles obéissent ces phénomènes que j'ai consacré un grand nombre de mes recherches.

Je partage [1] les groupements cristallins en deux classes. A ceux de la première, j'ai conservé le nom de *macles* que leur avait, à l'aurore de la science cristallographique, assigné Romé de Lisle; à ceux de la seconde, j'ai donné le nom de *groupements pseudo-symétriques*.

MACLES.

Lois générales des macles. — Les groupements cristallins qu'on appelle des *macles* sont ordinairement décrits d'une façon assez confuse, à cause de la complication qu'apportent les macles des cristaux hémiédriques. J'ai simplifié cette étude en posant d'abord la loi suivante, qui ne comporte aucune exception et s'applique aussi bien aux cristaux holoédriques qu'aux cristaux hémiédriques :

Dans tout cristal maclé, les réseaux des deux parties composantes sont

(1) Sur la théorie des macles (*Bulletin de la Société minéralogique*, t. VIII. p. 452-469; 1885). Les groupements cristallins. Conférence faite à la Société chimique de Paris (*Revue scientifique* des 30 juillet et 6 août 1887).

juxtaposés suivant un plan parallèle à un plan réticulaire commun (plan de macle), par rapport auquel ils sont symétriques.

Il reste seulement à ajouter à cette loi que :

1° Dans les cristaux holoédriques, les molécules de chacun des deux réseaux sont aussi symétriques l'une de l'autre par rapport au plan de macle;

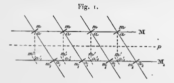
2° Dans les cristaux hémiédriques, où les molécules peuvent occuper autour de leurs centres réticulaires deux orientations conjuguées, les molécules du premier réseau maclé peuvent être, suivant les cas, symétriques de l'une ou l'autre des deux orientations conjuguées des molécules du second réseau.

Dans le cas de l'holoédrie, des deux cristaux maclés, l'un peut être considéré comme ayant fait un demi-tour autour de la droite normale au plan de macle. De là la considération du plan d'hémitropie et de l'axe d'hémitropie, qui ne fait que compliquer sans aucune utilité l'exposition d'un phénomène très simple.

Interprétation physique des macles. — La loi d'un phénomène étant trouvée, on doit en chercher l'interprétation physique, c'est-à-dire s'occuper de formuler la nouvelle propriété physique que le phénomène considéré permet d'attribuer à la matière. J'ai montré que le phénomène si fréquent de la macle pouvait se traduire ainsi :

« Lorsque, dans l'accroissement cristallin, un nouveau plan réticulaire M_1 vient s'ajouter au cristal, limité antérieurement par le plan réticulaire paral-

Fig. 1.



lèle M, les centres moléculaires de ce plan peuvent prendre deux positions différentes d'équilibre; les unes $a_1, a_1, a_1, \ldots$ sont celles qui sont déterminées par les nœuds réticulaires du cristal déjà formé : ce sont les *positions réticulaires*. Les secondes positions d'équilibre $a'_1, a'_1, a'_1, \ldots$ sont les points symétriques des centres réticulaires du plan M par rapport à un

plan p mené parallèlement à M et M_1 à égale distance de chacun d'eux. Ce sont les positions d'équilibre de macle. Lorsque les centres moléculaires les occupent, les molécules s'orientent symétriquement par rapport aux molécules m de M ou, le cas échéant, à leurs orientations conjuguées. »

La possibilité de cette position d'équilibre de macle ne pourrait être rationnellement expliquée que si nous connaissions les équations d'équilibre du milieu intérieur. On conçoit cependant aisément les raisons de symétrie qui la motivent, et celles, tirées des actions intermoléculaires ne passant pas par les centres de gravité, qui font qu'elle n'est pratiquement réalisable que pour certains plans réticulaires très denses et, par conséquent, très écartés les uns des autres.

Explication des macles artificielles de Reusch et Baumhauer. — Supposons que, les centres moléculaires étant dans la position réticulaire $a_1, a_1, \ldots$, on parvienne à les déplacer tous à la fois, les centres étant maintenus dans le plan M_1, à leurs distances mutuelles, par les forces prépondérantes qui les relient. Il viendra un moment où les centres, étant plus près des positions de macle $a'_1, a'_1, \ldots$ que des positions $a_1, a_1, \ldots$, iront s'y placer d'eux-mêmes et s'y arrêteront en équilibre, en même temps que les molécules tourneront autour de leurs centres pour prendre une position symétrique de la première. On conçoit ainsi la possibilité de réaliser des macles artificielles par une action extérieure exercée sur le cristal. La théorie des macles, telle que je l'ai exposée, montre donc très simplement la raison d'être de la merveilleuse expérience due à MM. Reusch et Baumhauer, et dont l'illustre Sir W. Thomson, dans une récente Communication à l'Académie, a donné une explication, à mon avis, illusoire.

GROUPEMENTS PSEUDO-SYMÉTRIQUES.

Lois générales des groupements pseudo-symétriques. — Les groupements auxquels j'ai donné le nom de *pseudo-symétriques* étaient, avant mes recherches, à peine connus. Les uns étaient rattachés à tort aux macles, et l'on avait dû, pour parvenir à ce rattachement illogique, compliquer la théorie si simple de ces groupements jusqu'à la rendre presque inintelligible. Les autres, qui ne se marquent pas dans la forme extérieure et ne se manifestent que par des phénomènes optiques intérieurs, étaient complètement méconnus.

Dans un Mémoire étendu publié en 1876 [1], j'ai nettement séparé des macles les groupements pseudo-symétriques et formulé les lois qui les régissent. Depuis cette époque, je suis revenu plusieurs fois sur ce sujet important, pour développer les conclusions de mon premier Mémoire, mais sans y rien changer d'essentiel.

Les groupements pseudo-symétriques ne se rencontrent que dans les cristaux que j'ai appelés *pseudo-symétriques*; ceux-ci sont caractérisés par cette particularité que le système réticulaire formé par les centres de gravité de leurs molécules possède, d'une manière rigoureuse ou seulement approchée, des éléments de symétrie qui font défaut à la molécule. Les substances satisfaisant à cette définition sont extrêmement nombreuses; il est à remarquer que les cristaux hémiédriques n'en sont qu'un cas particulier. Il résulte de la définition même qu'il existe pour ces substances un certain nombre d'orientations qui restituent, exactement ou à peu près, le système réticulaire, sans restituer l'orientation de la molécule ni, par conséquent, l'édifice moléculaire.

Ces orientations distinctes tendent à se grouper dans le même cristal; elles peuvent se juxtaposer symétriquement par rapport à certains plans parallèles à des plans réticulaires, formant alors de véritables macles; elles peuvent aussi, et c'est le cas le plus fréquent, se souder suivant des surfaces quelconques. Telle est la loi générale que j'ai établie.

Suivant que le système réticulaire possède, avec une approximation plus ou moins grande, les éléments de symétrie qui font défaut à la molécule, et que l'on peut appeler les *éléments de pseudo-symétrie*, les groupements se présentent avec des apparences différentes.

Si l'approximation n'est pas très grande, les groupements s'annoncent en général très nettement au dehors par des angles rentrants, comme le

[1] Sur le système cristallin de plusieurs substances présentant des anomalies optiques (*Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 1063 et 1164; 1876).

Explication des phénomènes optiques anomaux que présentent un grand nombre de substances cristallisées (*Annales des Mines*, 7e série, t. X, p. 60-196; 1876).

Sur les cristaux à forme limite (*Bulletin de la Société minéralogique*, t. I, p. 107-110; 1878).

Sur la théorie de l'hémitropie et en particulier sur l'hémitropie du disthène et du cuivre gris (*Bulletin de la Société minéralogique*, t. II, p. 9-14; 1879).

Sur les anomalies optiques de la prehnite (*Bulletin de la Société minéralogique*, t. V, p. 195-213; 1882).

Les groupements cristallins. Conférence faite à la Société chimique de Paris (*Revue scientifique* des 30 juillet et 6 août 1887).

font les macles. Ils étaient alors confondus avec celles-ci, bien que, dans ce cas, les orientations groupées et plus ou moins enchevêtrées ne soient plus symétriques par rapport à un plan d'accolement.

C'est à cette classe qu'il faut rattacher le groupement de l'orthose, improprement nommé *macle de Baveno*, et si commun dans cette substance qu'il en est en quelque sorte la caractéristique. L'arête verticale du prisme primitif de ce feldspath est, comme je l'ai fait voir, presque un axe binaire du réseau; il y a donc tendance au groupement, dans un même cristal, de deux orientations, dont l'une est obtenue en faisant faire à l'autre une demi-rotation autour de cette arête.

J'ai fait voir que le réseau de la staurotide est pseudo-cubique. Les cristaux de cette substance tendent donc à contenir groupées ensemble des orientations distinctes, tournées les unes par rapport aux autres, soit de 90° autour d'un axe pseudo-quadratique, soit de 180° autour d'un axe pseudo-binaire. Telle est la raison d'être des groupements de la staurotide, si fréquents qu'ils ont servi à dénommer cette substance.

Le feldspath albite est triclinique, mais l'une des diagonales de la base est un axe pseudo-binaire : de là le groupement connu sous le nom de *macle du péricline*.

Lorsque le système réticulaire possède, rigoureusement ou avec une très grande approximation, les éléments de pseudo-symétrie, les groupements peuvent présenter des apparences très remarquables. Les diverses orientations de l'édifice moléculaire peuvent alors être assez régulièrement groupées ou assez intimement enchevêtrées pour que le polyèdre cristallin extérieur arrive à posséder la symétrie supérieure du réseau. Rien ne vient plus alors signaler au dehors la véritable symétrie de l'édifice moléculaire. Si, dans un cristal ainsi formé, on taille une lame mince, on la voit, sous le microscope polarisant, formée de plages très diversement colorées, et dont la symétrie optique est inférieure à celle du polyèdre limite. Il y a désaccord entre la symétrie de l'enveloppe et celle de la masse interne; le cristal paraît optiquement anomal. Ces anomalies optiques, qui se montrent dans un très grand nombre de substances, avaient été signalées depuis longtemps par Brewster; elles n'avaient reçu, avant mes recherches, aucune explication satisfaisante. On avait bien invoqué des tensions intérieures analogues à celles qui produisent la biréfringence du verre; mais les faits observés sont incompatibles avec l'existence de ces prétendues tensions, auxquelles on ne peut d'ailleurs assigner aucune cause vraisemblable. Dans

un Mémoire étendu, Biot avait imaginé, comme explication, la théorie de la polarisation lamellaire qui, sur son autorité, a régné longtemps dans la Science, mais qui s'évanouit dès qu'on la scrute de près.

Pour étudier méthodiquement le phénomène, je découpais dans une substance optiquement anomale des lames assez minces pour que, autant que possible, deux plages optiquement différentes ne fussent pas superposées l'une sur l'autre. Les lames étaient d'ailleurs taillées dans des directions convenablement choisies et suffisamment variées. Je suis arrivé ainsi, en étudiant ces lames sous le microscope polarisant, à montrer que toutes les plages diverses dont un même cristal se compose ont un seul et même ellipsoïde optique; qu'elles ne diffèrent entre elles que par l'orientation; enfin que les diverses orientations ainsi groupées sont mutuellement symétriques par rapport à l'un des éléments de symétrie du polyèdre cristallin extérieur qui fait défaut à l'ellipsoïde optique. Le fait est d'ailleurs susceptible d'autant de vérifications qu'on le désire. Une fois, en effet, que l'ellipsoïde optique a été déterminé en grandeur et en direction, il est facile de calculer le nombre des plages distinctes qui devront se montrer dans une lame de direction cristallographique donnée, ainsi que les apparences optiques qui distingueront chacune d'elles. L'observation vérifie toujours les résultats obtenus *a priori*.

J'ai donc pu ainsi rigoureusement démontrer, au moins dans un grand nombre de cas, que les cristaux optiquement anomaux sont formés par des groupements pseudo-symétriques, dont cette étude m'a amené à définir la nature et à établir les lois.

C'est par des observations semblables que j'ai pu fixer la structure cristalline de la boracite. Cette substance était considérée comme le type le plus parfait des cristaux cubiques antihémiédriques. J'ai constaté que l'édifice moléculaire est optiquement rhombique et se présente, dans les cristaux, suivant six orientations distinctes qu'on obtient en le faisant tourner successivement de 90° autour de chacun des trois axes quaternaires du polyèdre extérieur. Dans les cristaux les mieux formés, chaque orientation est disposée de manière à être comprise dans une pyramide ayant pour sommet le centre cristallin et pour base l'une des faces du dodécaèdre rhomboïdal. Les trois axes principaux de l'ellipsoïde optique sont dirigés parallèlement aux deux diagonales de la face du dodécaèdre et à la normale à cette face, c'est-à-dire suivant deux axes binaires et un axe quaternaire du cristal.

Dans la plupart des cristaux pseudosymétriques, les orientations ne sont plus distribuées dans l'espace aussi régulièrement qu'elles le sont dans la

boracite; elles peuvent même être très confusément et très intimement enchevêtrées, mais leur nombre et leur nature ne sont point modifiés et sont toujours régis par la loi générale énoncée plus haut.

Parmi les grenats, j'ai montré que les uns, comme le grenat chromifère, dit *ouwarowite*, ont la même structure que celle de la boracite. C'est aussi le cas du grenat pyrénéite, d'après les observations de M. Des Cloizeaux. D'autres variétés, telles que celle à laquelle Haüy a donné le nom de *topazolite*, ont un édifice moléculaire dont la symétrie est seulement anorthique. Dans d'autres variétés enfin, les orientations distinctes de l'édifice moléculaire sont si intimement enchevêtrées qu'on ne peut plus étudier séparément l'action optique de chacune d'elles et que l'on ne constate plus qu'une biréfringence faible se manifestant seulement en certains points.

Les beaux octaèdres de sénarmontite ont la même structure que les cristaux de grenat.

L'édifice moléculaire de l'analcime est quadratique; il forme des cristaux cubiques par le groupement de trois orientations distinctes qui s'obtiennent en faisant tourner successivement l'une d'elles de 120° autour de l'un des axes ternaires. Chaque orientation est comprise dans une pyramide ayant pour centre celui du cristal et pour base l'une des faces du cube; l'axe optique de l'édifice moléculaire est perpendiculaire à cette face.

Les cristaux de fluorine sont formés comme ceux d'analcime, mais les trois orientations de l'édifice moléculaire sont mélangées d'une manière tout à fait intime.

L'édifice moléculaire de l'alun est ternaire; il prend dans les cristaux quatre orientations distinctes en tournant successivement de 90° autour de chacun des axes quaternaires du polyèdre octaédrique extérieur.

Les cristaux d'apophyllite, quadratiques extérieurement, montrent les plus singulières anomalies optiques. Non seulement ils sont souvent énergiquement biaxes, et les franges observées en lumière convergente peuvent présenter les colorations les plus étranges; mais encore, sous le microscope polarisant et en lumière parallèle, les faces du prisme montrent une singulière marqueterie colorée, figurée, depuis Brewster, dans la plupart des Traités de Physique. J'ai pu donner l'explication complète de tous ces phénomènes restés jusque-là incompréhensibles, en montrant que l'édifice moléculaire de l'apophyllite n'a qu'une symétrie clinorhombique. Les modifications si curieuses dans la forme et dans la couleur des franges tiennent à ce que, dans les groupements, les orientations distinctes, superposées suivant une même parallèle à l'axe principal, ont des dimensions si petites

qu'elles arrivent à compenser régulièrement leurs effets. C'est à l'occasion de phénomènes semblables que j'ai été conduit à étudier les apparences optiques que présentent des lames cristallines très minces superposées dans des orientations différentes. Je reviendrai plus loin sur cette étude.

J'ai montré que l'idocrase présente, dans certains cristaux, des phénomènes optiques semblables à ceux de l'apophyllite et qui s'expliquent aussi par la symétrie clinorhombique de l'édifice. La même structure se rencontre dans le zircon et la mellite.

Parmi les cristaux hexagonaux, j'ai fait voir que l'apatite, l'émeraude, la tourmaline, le corindon, les chlorites doivent être considérés simplement comme pseudo-hexagonaux.

La topaze n'est que pseudo-rhombique, ce qui donne la raison des singulières variations que l'on observe dans certaines propriétés optiques, telles que l'écartement de l'angle des axes.

J'ai démontré que l'édifice moléculaire de l'orthose, en apparence clinorhombique, est en réalité anorthique, comme celui du microcline, et que ces deux variétés de feldspath potassique sont au fond identiques, l'orthose étant formée par un groupement très intime de l'édifice du microcline. M. Michel Lévy, par des raisons d'un autre ordre, est arrivé à la même conclusion.

Les conséquences qu'on peut tirer de l'existence si fréquente des groupements pseudo-symétriques et des lois qui les régissent sont nombreuses. J'ai indiqué les principales dans mon premier Mémoire, et je me suis attaché plus tard à les développer.

J'ai fait d'abord remarquer que, lorsque le réseau ne possède pas d'une façon rigoureusement exacte les éléments de pseudo-symétrie, les diverses orientations du réseau ne sont pas rigoureusement dans le prolongement l'une de l'autre; il en résulte que les faces du polyèdre superficiel, se composant de parties correspondant à ces orientations, ne sont pas rigoureusement planes. J'ai expliqué de cette façon les accidents que l'on observe sur un grand nombre de cristaux pseudo-symétriques, tels que ceux de fluorine, de grenat topazolite, d'analcime, etc., et que M. Scacchi désignait par le nom de *polyédrie*.

J'ai insisté sur le rapport évident qui relie le polymorphisme aux groupements pseudo-symétriques. Enfin j'ai montré que ces groupements sont la cause du phénomène si curieux auquel on a donné le nom de *polarisation rotatoire cristalline*. Je reviendrai plus loin sur ces deux points importants.

A un point de vue général, il est permis de dire que les groupements, et plus particulièrement les groupements pseudo-symétriques, peuvent être considérés comme un mécanisme au moyen duquel les cristaux réalisent une symétrie supérieure à celle qui leur est propre. La symétrie accroissant sans doute la stabilité de la structure, il faut donc voir dans les groupements l'une des manifestations de l'une des propriétés les plus générales de la matière inorganique, qui est la tendance à la stabilité.

Les vues que j'émettais, en 1876, heurtaient les idées reçues; elles ne furent pas admises sans contestation.

En France, les faits sur lesquels je m'appuyais ayant été reconnus exacts, les savants les plus éminents n'hésitèrent point à admettre ce qu'ils jugèrent, avec moi, en être la conséquence nécessaire.

A l'étranger, et plus particulièrement en Allemagne, mon Mémoire donna lieu à de nombreux travaux de vérification et de critique. Si des savants, tels que M. Tschermak et M. P. Groth, se rangèrent à mon opinion, d'autres la contredirent vivement. Après avoir vérifié minutieusement l'exactitude des faits que j'annonçais, ils refusèrent cependant d'adopter mes conclusions. Ils jugèrent impossible d'abandonner cette hypothèse, que la forme cristalline extérieure doit être toujours d'accord avec la symétrie intime du cristal. Pour ne point la heurter, ils préférèrent attribuer les phénomènes de biréfringence, d'une si absolue netteté, que j'avais fait connaître, à des *tensions intérieures;* ils se résignèrent même à admettre que ces tensions pouvaient produire une biréfringence telle qu'elle fût représentée, en chaque point, par un seul et même ellipsoïde prenant six orientations distinctes en faisant un demi-tour autour de chacun des six axes binaires de la forme extérieure.

Plus tard, à la suite de nouvelles études sur la boracite, dans lesquelles je montrais que cette substance éprouve un changement d'état à 265°, en passant à la symétrie cubique, ce qui implique qu'elle ne possède point cette symétrie à des températures inférieures à celle-là, les tensions intérieures furent remplacées par des *causes secondaires* tellement peu définies, qu'il est, à mon avis, aussi impossible d'en comprendre la nature que d'en discuter la réalité.

J'ai la confiance que tous les savants qui voudront bien étudier mes travaux resteront convaincus que les conclusions que j'ai formulées ne sont que la traduction immédiate, et sans l'intervention d'aucune hypothèse, des faits incontestés que j'ai observés et décrits.

2° CRISTALLOGRAPHIE PHYSIQUE.

Le Tome second [1] de mon *Traité de Cristallographie* comprend l'étude des propriétés physiques des corps dans leur rapport avec la structure cristalline. J'y ai exposé l'état de la Science au moment de sa publication (1884) et j'y ai résumé un certain nombre de Mémoires que j'avais publiés antérieurement. J'indiquerai ici ce que je crois être nouveau dans cet Ouvrage.

Parmi les propriétés physiques qui sont en rapport avec la structure cristalline, on peut distinguer deux groupes principaux :

1° Celles dans lesquelles la surface ou les actions exercées sur la surface jouent un rôle;

2° Celles qui sont indépendantes de la surface.

Le premier groupe comprend la dureté; les figures développées sur la surface cristalline par des actions chimiques faibles (figures de corrosion); la piézo- et la pyro-électricité; etc.

Tous ces phénomènes sont régis par des lois de symétrie que j'ai formulées avec netteté.

Dureté. — En ce qui concerne les variations de la dureté avec l'orientation des faces cristallines, comme avec la direction et même avec chacun des deux sens de la direction suivant laquelle on provoque la rayure, j'ai montré que, pour les expliquer, il suffit de considérer que la rayure se produit au moment précis où les vibrations superficielles qu'engendre le frottement deviennent assez intenses pour entraîner une désagrégation. On en conclut aisément que la dureté est inversement proportionnelle au coefficient de frottement. Ce coefficient est lui-même d'autant plus grand que les molécules cristallines tendent plus énergiquement à s'opposer au mouvement du corps frottant. C'est ainsi, par exemple, que la dureté est minima sur un plan de clivage qui est, on le sait, un plan de densité moléculaire maxima.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES INDÉPENDANTES DE LA SURFACE.

Les propriétés comprises dans ce groupe sont les plus nombreuses et les plus importantes; ce sont : l'élasticité mécanique, l'élasticité optique

[1] Traité de Cristallographie géométrique et physique, t. II, 600 pages; 1884.

(entraînant la biréfringence), la dilatation thermique ou mécanique, la conductibilité électrique ou calorifique, l'induction électrique ou magnétique, l'absorption lumineuse, etc.

Théorie générale. — J'ai fait remarquer que tous ces phénomènes, quelque divers qu'ils soient, peuvent être compris dans une même théorie générale.

Si l'on évalue l'une de ces propriétés suivant toutes les directions autour d'un point O, le phénomène-effet (force élastique par exemple) peut être représenté par un certain rayon vecteur OA, tandis que le phénomène-cause (déplacement, dans l'exemple choisi) sera représenté par un autre vecteur OB. Si l'on regarde la propriété considérée comme variant dans l'espace d'une manière continue, les coordonnées de A peuvent être supposées liées à celles de B par certaines fonctions algébriques. En développant ces fonctions suivant la série de Maclaurin, on démontre aisément que, lorsque le phénomène-cause est constant en grandeur et ne varie qu'en direction, c'est-à-dire lorsque les points B restent sur une sphère, les points A décrivent un ellipsoïde. C'est l'ellipsoïde *caractéristique* de la propriété considérée, d'où l'on déduit, de la manière la plus élémentaire, l'existence de la *surface principale* et celle de la *surface inverse*, qui peuvent être, suivant les cas, des ellipsoïdes ou des hyperboloïdes.

Toutes ces surfaces du second degré possèdent nécessairement les mêmes éléments de symétrie que celles du milieu cristallin; d'où la nécessité qu'elles soient des sphères dans le cas des édifices cristallins de symétrie cubique, des ellipsoïdes ou des hyperboloïdes de révolution autour de l'axe principal dans le cas des édifices cristallins à symétrie sénaire, ternaire ou quaternaire, etc.

Cette théorie très élémentaire tient en quelques pages; l'étude des phénomènes fort nombreux auxquels elle s'applique sans modification se trouve ainsi simplifiée.

Mais ce n'est pas le seul intérêt de l'établissement de cette théorie générale. Elle fait mieux comprendre, je crois, le rôle, au premier abord singulier, que jouent les ellipsoïdes dans l'étude de phénomènes multiples et qu'aucun lien commun ne rattache. Elle montre que l'existence de ces ellipsoïdes n'apprend absolument rien sur les propriétés de la matière, et qu'elle n'est que la conséquence mathématique de la notion de la continuité supposée de la matière ou plutôt de ses propriétés.

Cette théorie générale établie, j'ai exposé d'une façon complète les lois et les formules de l'*élasticité cristalline*, de la *dilatation*, de la *conductibilité*

calorifique, ainsi que celles de l'*induction magnétique cristalline*, étudiée par Plücker, Knoblauch, Tyndall, Grailich et von Lang, et peu connue des physiciens. J'ai indiqué à ceux-ci la possibilité d'une étude analogue pour l'*induction électrique cristalline*, étude qui n'a point encore été entreprise.

Théorie du polychroïsme cristallin. Explication des houppes autour des pôles des axes optiques. — La théorie du *pléochroïsme* ou, en d'autres termes, de l'*absorption lumineuse* dans les substances cristallisées n'avait point été faite. J'ai remarqué (¹) que cette absorption pouvait être considérée comme produite par la disparition d'une certaine portion de la force vive vibratoire, et regardée comme représentant le travail résistant d'une certaine force fictive F. Il est aisé de faire voir alors que, lorsque la vibration, d'amplitude constante, varie en direction, les rayons vecteurs qui représentent F décrivent un ellipsoïde caractéristique, au moins dans l'ordre d'approximation de la théorie de ces ellipsoïdes.

J'ai déduit de cette théorie la première explication rationnelle d'un phénomène signalé déjà par Brewster, celui des houppes visibles autour des traces des axes optiques, ainsi que celle des phénomènes que montrent, sous le microscope polarisant, les cristaux fortement polychroïques, tels que les platinocyanures de magnésium et d'yttrium. La véritable cause de ces phénomènes curieux était restée inconnue.

Biréfringence. — J'ai surtout insisté, dans mon Ouvrage, sur les propriétés biréfringentes des cristaux; j'ai exposé et discuté avec détail tous les faits connus dans cette branche importante de la Physique et qui peuvent intéresser le cristallographe. J'ai indiqué et décrit les procédés d'observation qui permettent de définir avec précision l'ellipsoïde optique d'une substance cristalline.

Théorie générale des modifications subies par une vibration traversant normalement plusieurs lames cristallines très minces superposées. Explication de la polarisation rotatoire cristalline. — J'ai développé dans mon Ouvrage deux théories que j'avais déjà exposées dans des Mémoires séparés (²), et rela-

(¹) Observations sur la théorie des houppes vues dans les cristaux polychroïques (*Bulletin de la Société minéralogique*, t. II, p. 72-78; 1879).

Sur le polychroïsme des cristaux (*Bulletin de la Société minéralogique*, t. VI, p. 45-52; 1883).

(²) Explication des phénomènes optiques anomaux que présentent un grand nombre de substances cristallisées. Appendice (*Annales des Mines*, 7ᵉ série, t. X, 1876).

Sur les propriétés optiques des mélanges cristallisés des substances isomorphes et sur l'expli-

tives : 1° aux modifications subies par une vibration lumineuse traversant plusieurs lames cristallines très minces superposées; 2° à la polarisation rotatoire cristalline. Je donnerai quelques détails sur ces deux théories, qui me sont propres et qui se lient d'ailleurs étroitement l'une à l'autre.

J'ai fait voir que l'influence exercée sur une vibration rectiligne par la traversée d'un certain nombre de lames cristallines superposées et très minces peut être représentée par la construction géométrique suivante :

On numérote 1, 2, 3, ..., q les lames superposées, dans l'ordre où elles sont successivement traversées par le rayon lumineux; on appelle e l'épaisseur totale du paquet de lames; ε_p, δ_p l'épaisseur et la différence des indices de la $p^{\text{ième}}$ lame. On forme enfin une ligne polygonale telle que le $p^{\text{ième}}$ côté ait pour longueur $\frac{\varepsilon_p}{e}\,\delta_p$ et fasse avec le $(p-1)^{\text{ième}}$ le double de l'angle que la section principale de la $p^{\text{ième}}$ lame fait avec celle de la $(p-1)^{\text{ième}}$.

Si l'on néglige les termes qui sont de l'ordre de e^2, on démontre que le paquet se comporte comme une lame cristalline unique, ayant pour sections principales la droite qui ferme la ligne polygonale et la droite perpendiculaire. Ces sections principales correspondent respectivement aux indices représentés par l'expression

$$\Sigma_0^q \frac{\varepsilon_p}{e}\,\frac{n_p+n'_p}{2} \pm \frac{l}{2},$$

n_p, n'_p étant les indices principaux de la $p^{\text{ième}}$ lame et l la longueur de la droite qui ferme la ligne polygonale.

Si l'on tient compte des termes en e^2, il faut ajouter à ce qui précède, que la vibration rectiligne est entrée parallèle à l'une des sections principales du paquet, en ressort rectiligne, mais après avoir tourné dans le sens des aiguilles d'une montre d'un angle ω, donné par l'expression

$$\omega = \frac{2\pi^2}{\lambda^2}\,e^2 s,$$

s étant la valeur algébrique du polygone O 1 2 ... q, dans lequel les parties

---

cation de la polarisation rotatoire (*Annales des Mines*, 7e série, t. XIX, p. 256-313; 1881).

Sur la théorie des phénomènes produits par des croisements de lames cristallines et par des mélanges de corps isomorphes (*Bulletin de la Société minéralogique*, t. IV, p. 71-79; 1881).

Sur la théorie de la polarisation rotatoire (*Comptes rendus*, t. XCII, p. 1155; 1881).

Sur la théorie de la polarisation rotatoire (*Journal de Physique*, 1re série, t. X, p. 479-482; 1881).

parcourues à partir de O dans le sens des aiguilles seront considérées comme négatives et les autres comme positives.

Cet angle ω est ce qu'on peut appeler la *polarisation rotatoire* du paquet de lames.

Imaginons un cristal rhombique pseudo-hexagonal, pour fixer les idées; on obtiendra trois orientations différentes, 1, 2, 3, du cristal, en faisant tourner successivement celui-ci de 120° autour de l'axe pseudo-hexagonal, et ces trois orientations tendront à se grouper dans le même cristal, d'après la loi des groupements pseudo-symétriques. Supposons que le groupement se fasse entre les molécules elles-mêmes et de telle sorte que, sur une même verticale, les orientations moléculaires se succèdent de bas en haut dans l'ordre constant 1, 2, 3, 1, 2, ... Chaque paquet de trois molécules peut être considéré comme formé par la juxtaposition de trois lames cristallines dont les sections principales sont inclinées de 120° l'une par rapport à l'autre, et ont, avec le même δ, une même épaisseur ε qui est celle d'une molécule. La ligne polygonale O 1 2 ... q devient alors un triangle équilatéral fermé.

Le paquet ternaire constitue donc, par son groupement, un cristal hexagonal uniaxe possédant la polarisation rotatoire, gauche quand les molécules élémentaires se succèdent dans un certain sens, droite quand ils se succèdent dans le sens opposé.

Telle est la théorie que j'ai proposée pour expliquer la polarisation rotatoire du quartz et des cristaux analogues. Elle rend un compte absolument complet de tous les faits observés : de la quasi-proportionnalité à $\frac{1}{\lambda^2}$ (qui serait une proportionnalité exacte si, dans l'expression de ω, s ne dépendait pas aussi de λ); de la proportionnalité à l'épaisseur de la lame cristalline, puisque, ω étant proportionnel à e^2, la valeur correspondant à N paquets sera proportionnelle à Ne^2 ou à $Ne.e$; du fait expérimental, observé par M. Cornu, que la moyenne des temps que chacun des rayons circulaires inverses dans lesquels peut se décomposer la vibration rectiligne emploie à travers un cristal d'épaisseur E est égale à En_ω, n_ω étant l'indice ordinaire du quartz, etc.

J'ai d'ailleurs calculé d'après cette théorie quelle est l'influence du pouvoir rotatoire sur des rayons obliques à l'axe principal et j'ai retrouvé, par approximation, la formule de Cauchy, qui a été vérifiée expérimentalement par Jamin.

J'ai enfin montré de quelle façon la polarisation rotatoire peut se rencontrer dans les cristaux quadratiques et cubiques.

Les vues que je viens d'exposer ont été confirmées par les travaux publiés dans ces dernières années. M. Wyrouboff, en particulier, a montré que presque toutes les substances cristallines considérées comme présentant le pouvoir rotatoire ne le possèdent qu'à peu près; les groupements qui lui donnent naissance ne se produisent ni rigoureusement d'une façon moléculaire, ni dans toute l'étendue d'un même cristal, ce qui permet d'en constater l'existence.

De leur côté, MM. Michel Lévy et Munier-Chalmas ont fait voir récemment que le quartz est formé par le groupement des molécules d'une variété de silice biaxe, qui est la calcédoine ou l'édifice moléculaire primitif constituant la calcédoine, ce qui est tout à fait d'accord avec mes idées. M. H. Le Chatelier a prouvé d'une autre façon cette relation intime entre le quartz et la calcédoine, en faisant voir que ces deux substances éprouvent l'une et l'autre, à la même température, un changement d'état inverse; d'où résulte, au-dessus de cette température critique, une variation profonde dans la loi de variation de la polarisation rotatoire du quartz avec la température.

Je crois donc pouvoir dire que j'ai établi sur des bases certaines la théorie d'un phénomène jusqu'alors inexpliqué. Dans un beau travail analytique, M. Sarrau avait établi que la polarisation rotatoire est la conséquence d'une certaine dyssymétrie moléculaire. J'ai montré les causes de cette dyssymétrie, et par la théorie des groupements pseudo-symétriques j'ai fait voir qu'elle n'est qu'un cas particulier d'une loi cristallographique beaucoup plus générale, et comment les lois de la polarisation rotatoire dérivent fort simplement des lois ordinaires de la biréfringence.

Théorie de la polarisation rotatoire des liquides et des dissolutions. — J'ai complété la théorie en montrant comment elle s'applique sans difficulté à la polarisation rotatoire des liquides ou des dissolutions. Il est, en effet, permis de considérer une molécule comme composée d'atomes (ou de groupements d'atomes) possédant la biréfringence et constituant, par conséquent, des paquets cristallins superposés, analogues à ceux dont le quartz est formé et qui en constituent la molécule cristallographique. Par la construction d'un polygone analogue à celui dont j'ai fait connaître plus haut la loi de formation, on pourrait donc déduire de la biréfringence des atomes celle de la molécule.

Si la molécule est symétrique, c'est-à-dire superposable à son image, la valeur algébrique de l'aire du polygone est nulle et la molécule n'a pas de

pouvoir rotatoire. Si la molécule n'est pas superposable à son image, l'aire a une certaine valeur et chaque molécule dévie la vibration lumineuse d'un certain angle, variable, il est vrai, avec l'orientation.

Si les molécules sont disséminées dans un liquide où elles occupent, sur une longueur relativement petite, toutes les orientations possibles, la biréfringence disparaît par compensation, mais la polarisation rotatoire ne se compense pas, si ce n'est peut-être dans des cas très particuliers; et l'on observe, dans tous les sens, une rotation moyenne de la vibration, proportionnelle au nombre des molécules traversées par le rayon.

Cette théorie rend compte de toutes les particularités du phénomène; elle montre que la condition nécessaire et suffisante pour qu'une substance possède la polarisation rotatoire moléculaire, c'est que la molécule n'en soit pas superposable à son image.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES CRISTAUX.

MODIFICATIONS DANS LA BIRÉFRINGENCE.

Observations approximatives sur la boracite et le sulfate de potasse (¹). — En chauffant une lame de boracite sous un microscope polarisant disposé d'une manière convenable, j'ai constaté que la biréfringence diminue considérablement avec la température. Cette diminution, qui ne se fait d'ailleurs pas sentir dans la grandeur de l'écartement angulaire 2V des axes optiques, peut être considérée comme un acheminement à la perte totale de la biréfringence, qui a lieu à 265° par suite du passage brusque à la symétrie cubique.

Dans le sulfate de potasse, j'ai observé des modifications plus curieuses encore dans la biréfringence. Lorsqu'on chauffe les cristaux, on constate que l'indice principal de la vibration dirigée suivant l'axe pseudo-sénaire, qui est d'abord le plus grand et forme la bissectrice positive, diminue rapidement à mesure que la température s'élève, tandis que les deux autres indices principaux varient peu. Il en résulte qu'avant le changement d'état, qui a lieu vers 600°, le sulfate de potasse devient, vers 400°, successivement uniaxe négatif pour chaque couleur, avec l'axe optique normal à g^1;

(¹) De l'action de la chaleur sur les substances cristallisées (*Bulletin de la Société minéralogique de France*, t. V, p. 214-243; 1882).

puis vers 460°, successivement uniaxe positif pour chaque couleur, avec l'axe optique normal à h^1. Vers 600°, le cristal devient subitement uniaxe négatif pour toutes les couleurs, l'axe optique étant normal à p. Il s'est produit un changement d'état qui a amené le sulfate de potasse à l'état hexagonal.

Observations précises faites par la méthode photographique sur le quartz, la barytine et le disthène. — Les observations précédentes ne sont qu'approximatives. Dans un travail spécial ([1]), nous avons étudié avec une grande précision, M. H. Le Chatelier et moi, les variations que la température apporte dans la biréfringence de trois substances minérales, le quartz, la barytine et le disthène. Le procédé expérimental consistait à photographier les franges de Fizeau et Foucault produites par une lame cristalline, chauffée dans un tube en porcelaine, et dont la température était indiquée par un couple thermo-électrique.

Par un repérage préalable, les mesures micrométriques faites sur les épreuves donnent, avec une exactitude très supérieure à celle qu'on peut obtenir par les autres procédés connus, la biréfringence pour toutes les longueurs d'onde comprises entre des limites assez étendues.

Pour le quartz, nous avons trouvé qu'à mesure que la température s'élève la biréfringence décroît, au-dessous de 570°, suivant une loi représentée par l'expression

$$10^5\Delta = 878,2 - 0,0919t - 0,000184t^2 + (12,68 + 0,00072t)\frac{1}{\lambda^2}.$$

A 570°, le quartz subit un changement d'état, découvert par M. H. Le Chatelier, qui abaisse brusquement la biréfringence. Celle-ci, au-dessus de 570°, varie très faiblement et suivant la loi

$$10^5\Delta = \left(743,2 + 10,36\frac{1}{\lambda^2}\right)[1 + 0,0000755(t - 570)];$$

Δ représente la différence des deux indices principaux.

La biréfringence d'une lame de barytine parallèle au clivage basique

([1]) Sur les variations qu'éprouvent, avec la température, les biréfringences du quartz, de la barytine et du disthène, par MM. Er. Mallard et H. Le Chatelier (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CX, p. 399; 1890, et *Bulletin de la Société minéralogique*, t. XIII, p. 123-129; 1890).

diminue d'une façon rapide et très régulière suivant l'expression

$$10^8 R = \left(1010,8 + 18,52 \frac{1}{\lambda^2}\right)(1 - 0,00069 t),$$

R étant la biréfringence pour une lame de 1^{mm} d'épaisseur, non corrigée de la dilatation.

Une lame de disthène parallèle au clivage principal donne une loi de variation de la biréfringence ayant une forme analogue.

On remarquera que, lorsqu'on ne se trouve pas, comme pour le quartz, dans le voisinage d'un changement d'état, la loi de variation de la biréfringence paraît pouvoir être représentée par une expression de la forme

$$\left(a + b \frac{1}{\lambda^2}\right)(1 \pm \alpha t).$$

MODIFICATIONS DANS LES GROUPEMENTS PSEUDO-SYMÉTRIQUES.

Lorsqu'on chauffe une lame cristalline formée par des groupements pseudo-symétriques, j'ai constaté [1] que la configuration intérieure de ces groupements peut être très notablement modifiée; il peut se produire des groupements là où il n'en existait pas auparavant, et inversement. La chaleur intervient donc pour modifier l'orientation moléculaire des diverses parties du cristal, cette orientation restant d'ailleurs rigoureusement soumise aux lois des groupements pseudo-symétriques. On verra quelle analogie étroite existe entre ce mode d'action de la chaleur et celui en vertu duquel elle produit le changement d'état.

J'ai constaté que cette action particulière de la chaleur se produit lorsqu'on chauffe la boracite, le sulfate de potasse, la cymophane. Dans cette dernière substance, la modification des groupements pseudo-symétriques explique très simplement et très complètement, comme je l'ai montré, les singulières anomalies optiques que M. Des Cloizeaux avait signalées.

DÉSHYDRATATION AVEC CONSERVATION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE.

La heulandite est une zéolithe correspondant à la formule

$$CaAl^2O^4, 6SiO^2 + 5H^2O.$$

[1] De l'action de la chaleur sur les substances cristallisées (*Bulletin de la Société minéralogique*, t. V, p. 214-243; 1882).

En étudiant ([1]) des lames de cette substance chauffées sous le microscope polarisant, j'ai découvert un curieux phénomène. A mesure que la température monte, les phénomènes de biréfringence, très irréguliers et très anomaux, que montre une lame de clivage, se modifient profondément. A la température ordinaire, l'orientation du plan des axes varie d'un point à l'autre, la bissectrice positive étant perpendiculaire à la lame. Sous l'action d'une température croissante, les phénomènes optiques se régularisent et, avant que la température de 180° soit atteinte, toute la lame s'éteint suivant des directions parallèle et perpendiculaire à p, en même temps que la normale à la lame est devenue l'axe moyen. On sait d'ailleurs, par les travaux de M. Damour, que la heulandite, qui contient 5 atomes d'eau à la température ordinaire, n'en contient plus que 2 à 180°. C'est donc cette perte d'eau qui a produit les changements dans les propriétés optiques; elle a pu s'effectuer sans que la structure cristalline, plus ou moins modifiée, cesse de subsister.

Si, après avoir chauffé la lame cristalline au-dessous de 180°, on la plonge dans l'eau, ou si on la laisse exposée à l'air humide, elle reprend, plus ou moins vite, avec l'eau perdue, les propriétés optiques primitives. Les propriétés optiques nouvelles acquises par la chaleur persistent au contraire indéfiniment si la lame est plongée dans du baume de Canada.

La lame, chauffée au-dessus de 180°, se fendille, devient opaque et est incapable de reprendre ensuite, avec l'eau perdue, les propriétés optiques du début.

La heulandite se comporte donc comme une éponge qui peut céder ou reprendre, suivant les circonstances hygrométriques extérieures, trois des molécules d'eau qu'elle contient; la structure cristalline en est modifiée, mais elle n'est pas détruite.

Les autres zéolithes qui contiennent plus de 2 molécules d'eau sont dans le même cas; les molécules en excès sont en quelque sorte mobiles, pouvant entrer dans l'édifice cristallin ou en sortir, sans en amener la destruction.

([1]) De l'action de la chaleur sur la heulandite (*Bulletin de la Société minéralogique*, t. V, p. 255-260; 1882).

POLYMORPHISME.

DIMORPHISME DE LA BORACITE, DU SULFATE DE POTASSE, DE L'IODURE D'ARGENT, DU NITRE.

Dimorphisme de la boracite. — J'avais démontré, ainsi qu'on l'a vu plus haut, que la boracite n'est pas cubique, mais rhombique, et que les cristaux en sont formés par un groupement de six orientations différentes. Une lame cristalline ([1]), placée sous le microscope polarisant, laisse voir de belles couleurs de polarisation, régulièrement distribuées suivant la loi des groupements pseudo-symétriques. Lorsqu'on la chauffe sous le microscope, on voit la biréfringence diminuer lentement; elle est encore notable à la température de 265° (température déterminée avec le concours de M. H. Le Chatelier) lorsque, soudain, la lame perd toute trace de biréfringence. La boracite a passé de l'état rhombique à l'état cubique, l'édifice moléculaire tout entier prenant la symétrie qui n'appartenait auparavant qu'au réseau. Cette absence de biréfringence persiste pour toutes les températures supérieures à 265°. Dès que la lame cristalline refroidie repasse par cette température critique, la biréfringence réapparaît aussi soudainement qu'elle avait disparu par l'échauffement. On ne constate, après cette réapparition de la biréfringence, que des modifications dans la distribution des diverses plages. Ces phénomènes peuvent être aisément projetés et donner lieu à de très brillantes expériences de Cours.

Avec le concours de M. H. Le Chatelier ([2]), j'ai pu fixer à $4^{\text{Cal}},77$ la chaleur absorbée par ce changement d'état de la boracite, si remarquable par ce fait que la seconde forme ne persiste jamais, si peu de temps que ce soit, au-dessous de la température critique.

Dimorphisme du sulfate de potasse. — J'ai constaté dans le sulfate de potasse un changement d'état analogue à celui de la boracite. Ce sel est, à la température ordinaire, rhombique et pseudo-hexagonal. Sous l'action de la chaleur, sa biréfringence subit des modifications curieuses dont j'ai

---

([1]) De l'action de la chaleur sur les substances cristallisées (*Bulletin de la Société minéralogique*, t. V, p. 214-243; 1882).

([2]) Sur la chaleur latente correspondant au changement d'état cristallin de la boracite (*Bulletin de la Société minéralogique*, t. V, p. 122-129; 1883).

parlé plus haut; à une certaine température, voisine de 600°, il devient subitement uniaxe négatif, pour toutes les couleurs du spectre, l'axe optique étant parallèle à l'axe pseudo-hexagonal devenu alors réellement hexagonal. Le sulfate de potasse a subi un changement d'état, et ce changement d'état est réversible; car, par l'abaissement de la température, tous les phénomènes se succèdent dans le même ordre en sens inverse.

Étude du dimorphisme de l'iodure d'argent. Abaissement, par la pression, de la température du changement d'état. — En collaboration avec M. H. Le Chatelier [1], j'ai étudié avec détail un changement d'état analogue aux précédents et qui se produit dans l'iodure d'argent. Ce changement d'état, qui avait été antérieurement signalé par M. O. Lehman sur des cristaux microscopiques, amène l'iodure de l'état hexagonal à l'état cubique. Nous avons montré que la température du changement d'état est de 146°, et que la chaleur latente correspondante est égale à $6^{Cal},8$.

La température peu élevée du changement d'état nous a portés à chercher à en profiter pour vérifier l'exactitude d'une des lois les plus importantes de la Thermodynamique [2]. En vertu de cette loi, la température du changement d'état d'un corps cristallisé doit, de même que celle du point de fusion de la glace, s'abaisser lorsque la pression s'élève. En exerçant sur l'iodure d'argent une pression suffisamment grande, on devait donc l'amener à devenir cubique à la température ordinaire. C'est, en effet, ce que nous avons pu réaliser et constater au moyen d'un appareil imaginé par M. H. Le Chatelier pour d'autres expériences, et dans lequel on forçait un style à enregistrer une courbe ayant pour coordonnées la pression et le volume de l'iodure. Vers 2500^{atm} environ, le changement d'état est obtenu, et on le constate aisément, car, à ce moment, l'iodure se contractant, la courbe enregistrée indique qu'il y a diminution de volume sans changement de pression.

Découverte du dimorphisme du chlorate de soude et du bromate de soude. — Le chlorate de soude cristallise en cristaux cubiques tétartoédriques dans

(1) Sur le dimorphisme de l'iodure d'argent (*Comptes rendus*, t. XCVII, p. 102; 1883, *Bulletin de la Société minéralogique*, t. V, p. 181-184, 1883; et *Journal de Physique*, 2e série, t. IV, p. 305-311, 1885).

(2) Sur la variation, avec la pression, de la température à laquelle se produit la transformation de l'iodure d'argent (*Comptes rendus*, t. XCIX, p. 157, 1884; et *Bulletin de la Société minéralogique*, t. VII, p. 478-484, 1884).

lesquels Marbach a constaté la polarisation rotatoire. J'ai découvert ([1]) que les dissolutions de chlorate de soude, abandonnées à l'évaporation, laissent déposer, en premier lieu, des cristaux très biréfringents, d'apparence rhomboédrique, et tout à fait analogues à ceux que, dans les mêmes conditions, laissent déposer les dissolutions de nitre. Ces cristaux biréfringents de chlorate ne tardent pas, comme ceux de nitre, à perdre leur biréfringence en changeant d'état.

J'ai constaté un dimorphisme analogue dans le bromate de soude.

Considérations générales sur le polymorphisme. — Ces faits expérimentaux m'ont permis de présenter, sur le polymorphisme des cristaux, quelques considérations générales que je résumerai brièvement et qui jettent peut-être quelque jour sur un phénomène capital dans l'étude de la matière.

Mes recherches confirment ce principe que, sous une même pression, chacune des diverses formes cristallines d'une même substance n'est en équilibre que dans un intervalle déterminé de température. Les températures limites varient avec la pression suivant les lois bien connues de la Thermodynamique pour le passage de l'état liquide à l'état solide, et inversement.

Lorsqu'un corps passe, par élévation de température, d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre, le passage est brusque; mais, dans le changement inverse, l'inertie peut se traduire par la persistance plus ou moins prolongée de l'état primitif. Le corps est alors dans un état que j'ai appelé de *surfusion cristalline*, l'analogie étant entière avec la surfusion de l'eau; le corps est, suivant l'expression de M. H. Le Chatelier, *hors d'équilibre*. Cet état peut se modifier spontanément au bout d'un certain temps (soufre, nitre, chlorate de soude, etc.). Il peut aussi persister indéfiniment et ne se transformer que sous une influence extérieure convenable, telle que celle de la chaleur (aragonite); mais dans ce cas, comme l'a fait remarquer M. H. Le Chatelier, le changement d'état qui se produit ainsi sous l'influence de la chaleur ne peut se confondre avec le changement d'état régulier, et il n'est plus soumis aux lois ordinaires de la Thermodynamique, qui s'appliquent aux phénomènes réversibles.

([1]) Sur les rapports qui existent entre les réseaux cristallins des différents corps (*Comptes rendus*, t. XCIX, p. 209; 1884).

Sur l'isomorphisme des chlorates et des azotates et sur la vraisemblance de la quasi-identité de l'arrangement moléculaire dans toutes les substances cristallisées (*Bulletin de la Société minéralogique*, t. VII, p. 349-401; 1884).

A un autre point de vue, il est remarquable que le changement d'état réversible de la boracite, du sulfate de potasse, de l'iodure d'argent, etc., peut se produire sans que le corps subisse aucune modification apparente dans sa forme extérieure, non plus que dans sa structure intérieure. Ce fait s'explique fort bien, pour la boracite par exemple, puisque le réseau formé par les centres de gravité moléculaires reste le même avant et après la transformation. Celle-ci n'est donc produite que par un changement d'orientation dans les molécules. Il faut admettre qu'au moment de la transformation six molécules contiguës, cessant d'être parallèles, prennent les six orientations différentes qui caractérisent, on l'a vu, les groupements dont sont formés les cristaux de boracite. Le changement d'état prend donc naissance au moment où le groupement pseudo-symétrique se fait, non plus entre des portions finies du cristal, mais entre les molécules elles-mêmes. Lorsque le changement d'état s'est produit, la portion de matière qui se reproduit périodiquement identique dans la masse cristalline n'est plus la molécule cristallographique primitive, mais l'ensemble des six molécules groupées; c'est donc cet ensemble qui constitue, après le changement d'état, la nouvelle molécule cristallographique.

Envisagé de la sorte, le polymorphisme n'est qu'une *polymérisation*, dont les lois et la cause sont précisément celles des groupements pseudo-symétriques appliquées aux molécules.

Cette manière de comprendre le polymorphisme paraît être la conséquence nécessaire des phénomènes que j'ai observés; elle donne en même temps l'explication de la plupart des faits connus. Elle permet de comprendre pourquoi tous les cristaux polymorphes sont, comme l'a jadis remarqué M. Pasteur, des cristaux à forme limite, c'est-à-dire, en d'autres termes, des cristaux pseudo-symétriques.

Elle est d'ailleurs en plein accord avec l'explication proposée pour la polarisation rotatoire du quartz, puisque celle-ci revient à supposer que la molécule de cette substance a subi une polymérisation ternaire.

ISOMORPHISME.

Calcul de l'ellipsoïde optique d'un mélange isomorphe cristallin en fonction des ellipsoïdes optiques des cristaux composants. Vérifications expérimentales. — A mes yeux, deux substances sont isomorphes lorsque leurs systèmes réticulaires sont les mêmes, exactement ou à peu près. Ces deux

substances, si d'ailleurs elles sont capables, d'après leurs propriétés physiques, de cristalliser ensemble, peuvent se mélanger dans le même cristal, en proportions variables; une molécule de l'une des substances venant remplacer, en un nœud du réseau, une molécule de l'autre substance.

Senarmont avait remarqué que les propriétés optiques d'un cristal formé d'un mélange isomorphe paraissent être moyennes entre les propriétés optiques des cristaux mélangés. J'ai cherché les lois de ces moyennes, et j'y suis parvenu par deux procédés.

Dans le premier ([1]), j'écris que la force élastique (d'élasticité optique) qui, dans le cristal composé, se développe sous l'influence d'un déplacement peut être considérée comme la résultante de celles que le même déplacement produit dans chacun des édifices moléculaires composants. On arrive très vite à montrer, en partant de ce principe, que les propriétés optiques du cristal résultant sont représentées par un certain ellipsoïde d'élasticité optique, qui peut être déduit mathématiquement des ellipsoïdes caractéristiques de chacune des substances mélangées.

J'ai appliqué ([2]) les formules que l'on tire de cette théorie à des observations très complètes faites par M. Wyrouboff sur les mélanges, en proportion variable, de sulfate de potasse et de sulfate d'ammoniaque d'une part, de sulfate de potasse et de chromate de potasse de l'autre, et constaté que les résultats calculés ne diffèrent des résultats observés que de quantités qui sont de l'ordre des erreurs d'observation.

L'autre procédé de calcul que j'ai employé ([3]) consiste à admettre que les diverses molécules juxtaposées dans le même cristal jouent le même rôle que des lames cristallines superposées. On retombe alors sur la théorie dont j'ai exposé les résultats plus haut et qui m'a servi à calculer l'effet produit sur une vibration rectiligne par un certain nombre de lames cristallines que cette vibration traverse.

On arrive ainsi à démontrer que, au moins d'une manière approximative, les propriétés optiques d'un cristal formé par un mélange isomorphe sont

---

([1]) Explication des phénomènes optiques anomaux que présentent un grand nombre de substances cristallisées. Appendice (*loc. cit.*).

([2]) Sur les propriétés optiques des mélanges isomorphes et sur les anomalies optiques des cristaux (*Bulletin de la Société minéralogique*, t. III, p. 3-24; 1880).

([3]) Sur les propriétés optiques des mélanges isomorphes et sur les anomalies optiques des cristaux (*Annales des Mines*, 7e série, t. XIX; 1881).

Sur la théorie des phénomènes produits par des croisements de lames cristallines et par des mélanges de corps isomorphes (*Bulletin de la Société minéralogique*, t. IV, p. 71-79; 1881).

représentées par un certain ellipsoïde inverse (ou des indices), qu'on obtient en portant sur chacune des directions de l'espace, autour d'un point, une longueur représentant la somme des quantités telles que $\frac{n}{N}\rho$, n étant le nombre des molécules de l'une des substances composantes par rapport au nombre total N des molécules du mélange, ρ le rayon vecteur de l'ellipsoïde inverse propre à cette substance, évalué suivant la direction considérée. Cette formule suppose d'ailleurs l'égalité de volume moléculaire des cristaux mélangés.

Cette théorie paraît moins hypothétique que la première, elle donne des formules plus maniables; d'ailleurs, dans la plupart des cas, les résultats donnés par l'une et par l'autre se rapprochent assez pour qu'on ne puisse décider entre elles avec les observations que l'on connaît actuellement. Il faut remarquer que la seconde théorie comprend, comme cas particulier, une formule donnée par M. Dufet pour représenter les propriétés optiques des mélanges de sulfate de nickel et de sulfate de magnésie.

Application de la théorie précédente à la démonstration de la Théorie de Tschermak sur les feldspaths anorthiques. — J'ai appliqué [1] ces formules à l'étude d'une question très importante et très discutée entre les minéralogistes, celle de la façon dont on doit concevoir la constitution chimique des feldspaths tricliniques. S'appuyant sur des raisons tirées de la forme cristalline et de la composition chimique, M. Tschermak considère tous ces feldspaths, dont on distinguait avant lui quatre ou cinq espèces distinctes, comme formés par le mélange isomorphe de deux substances, de formule chimique bien différente, à savoir

$$6SiO^2, Al^2O^3, Na^2O \text{ (albite)}$$

et

$$4SiO^2, 2AlO^3, 2CaO \text{ (anorthite)}.$$

Convaincu que la différence des formules chimiques ne peut être un obstacle au mélange isomorphe des substances qu'elles représentent, je cherchai à démontrer la réalité du mélange admis par M. Tschermak en appliquant mes calculs aux divers feldspaths anorthiques, et je pus établir que les propriétés optiques de ceux-ci peuvent en effet se déduire mathématiquement des propriétés optiques de l'albite et de l'anorthite et de la

(1) Sur l'isomorphisme des feldspaths tricliniques (*Bulletin de la Société minéralogique*, t. IV, p. 96-111; 1881)

proportion dans laquelle on doit supposer ces substances mélangées. Ainsi se trouve démontrée, en quelque sorte mathématiquement, l'exactitude de l'hypothèse de M. Tschermak.

Anomalies optiques de la prehnite. — Les mêmes formules qui représentent les propriétés optiques des mélanges isomorphes peuvent aussi servir à représenter les propriétés optiques de cristaux formés par des groupements pseudo-symétriques très intimes. Je les ai, en effet, appliquées à débrouiller et à expliquer les anomalies optiques singulières observées par M. Des Cloizeaux dans la prehnite ([1]).

Constatation expérimentale de l'isomorphisme du chlorate et de l'azotate de soude, du chlorate de potasse et du chlorate de soude, du chlorate et de l'azotate de potasse. — Après avoir observé que le chlorate de soude est dimorphe et peut, à la température ordinaire, former des cristaux rhomboédriques, j'ai mesuré, sous le microscope, l'angle plan de ces rhomboèdres et l'ai trouvé égal à 102°,4, ce qui conduit à un angle dièdre de 105°,9, très voisin de celui de l'azotate de soude (106°,5) et de celui de la calcite (105°,08). J'en ai conclu ([2]) que l'azotate de soude et le chlorate de soude sont isomorphes. J'ai confirmé cet isomorphisme en faisant cristalliser ensemble ces deux sels, et obtenant des cristaux rhomboédriques uniaxes négatifs, renfermant depuis 10,7 jusqu'à 22,5 pour 100 de chlorate.

Le chlorate de potasse cristallise dans le système clinorhombique, mais sa forme apparente est à très peu près celle d'un rhomboèdre dont l'angle dièdre serait intermédiaire entre 104°22′ et 105°55′. J'en ai conclu que les deux chlorates pouvaient être considérés comme isomorphes et pouvaient se mélanger entre eux. J'ai, en effet, obtenu des cristaux ayant une forme et des propriétés optiques analogues à celles du chlorate de potasse, et contenant 22,1 pour 100 de chlorate de soude et 77,9 pour 100 de chlorate de potasse.

L'azotate de potasse pouvant cristalliser sous la forme de rhomboèdres isomorphes aux rhomboèdres de l'azotate de soude, il résulte de ce qui précède que l'azotate de potasse et le chlorate de potasse sont isomorphes, et j'ai pu en effet obtenir des cristaux presque identiques à ceux du chlorate

([1]) Sur les anomalies optiques de la prehnite (*Bulletin de la Société minéralogique*, t. V, p. 195-213; 1882).

([2]) Sur l'isomorphisme des chlorates et des azotates et sur la vraisemblance de la quasi-identité de l'arrangement moléculaire dans toutes les substances cristallisées (*loc. cit.*).

de potasse, formés d'un mélange de chlorate et d'azotate de potasse contenant, les uns 15 pour 100, les autres 25 pour 100 d'azotate.

L'isomorphisme des chlorates et des azotates était ainsi bien établi; ce n'était même pas seulement un isomorphisme, mais un isopolymorphisme.

Ces expériences m'ont conduit à des observations d'une portée plus générale.

Rapport géométrique entre le cube et le rhomboèdre commun au chlorate de soude, à l'azotate de soude, à l'iodure d'argent, à la calcite, à la néphéline, à la wurtzite, etc. — D'après les idées sur le polymorphisme que j'ai exposées plus haut, le rhomboèdre voisin de 105° et le cube étant deux formes différentes d'une même substance, le chlorate de soude, doivent avoir le même système réticulaire ou des systèmes réticulaires voisins. Il est en effet aisé de voir que l'axe ternaire du rhomboèdre du chlorate est, rapporté à l'axe binaire, représenté très sensiblement par $0,816 = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{3}{2}}$, tandis que dans le cube ce même rapport est $\sqrt{\frac{3}{2}}$. Il y a donc un rapport simple, égal à $\frac{2}{3}$, entre les paramètres cristallographiques des deux formes. Cet exemple n'est pas isolé, car l'iodure d'argent a deux formes dont l'une est rhomboédrique (ou hexagonale) et l'autre cubique, le paramètre de l'axe ternaire de la forme rhomboédrique étant de même presque égal à 0,816. Les rhomboèdres ayant ce même paramètre (ou à peu près) pour leur axe ternaire sont du reste extrêmement nombreux; il suffit de citer les rhomboèdres de la calcite, des oxydes de zinc et de glucinium, de l'argent rouge, de la néphéline, etc.

Les paramètres de la forme clinorhombique du chlorate de potasse et ceux de la forme orthorhombique du nitre doivent, pour la même raison, avoir des rapports simples avec ceux du cube, et l'on fait très aisément apparaître ces rapports lorsqu'on prend les paramètres du cube évalués suivant trois rangées perpendiculaires qui sont, l'axe ternaire, un axe binaire et la normale à un plan a^2.

Comparaison entre les formes cristallines de séries chimiques très dissemblables. — On a donc ainsi quatre formes cristallines, en apparence absolument dissemblables, en réalité reliées par des rapports intimes et qui se rencontrent dans quatre séries bien différentes, celles des protoxydes, des

protosulfures, des sels haloïdes, des carbonates, des azotates et des chlorates.

Le Tableau suivant montre ce rapprochement :

	FORME			
	CLINORHOMBIQUE.	ORTHORHOMBIQUE.	RHOMBOEDRIQUE.	CUBIQUE.
Oxyde RO	?	?	R = Zn, Gl	R = Mg, Mn, Ni, Cd, Cu^2, Sr, Ba, Co
Sulfures RS	?	R = Cu^2, Ag^2	R = Zn, Cd, Fe, Ni	R = Pb, Mn, Zn, Cu^2, Ag^2
Sels haloïdes R (Cl, Br, I).	?	?	AgI	(Ag, Na, K, ...) (Br, I, Cl)
Carbonates RCO^3........	R = Ba, Ca	R = Ca, Ba, St, Pb	R = Ca, Mg, Fe, Zn, Mn, Na	?
Azotates $RAzO^3$.........	?	R = K, AzH^4	R = K, AzH^4, Li, Rb, C	R = AzH^4, $\frac{1}{2}$(Ba, St, Pb)
Chlorates $RClO^3$.........	R = K	R = $\frac{1}{2}$ Sr	R = Na	R = Na

On voit que les cinq séries précédentes, bien qu'aussi différentes que possible au point de vue chimique, sont cependant non seulement isomorphes, mais isopolymorphes entre elles. On peut présumer que, si nous connaissions, dans des conditions plus variées, les substances qui composent ces séries, on trouverait qu'elles peuvent prendre successivement chacune des quatre formes distinctes du Tableau.

Ces considérations sont de nature à reculer beaucoup les bornes de l'isomorphisme; car le chlorate de potasse, qui, à l'état libre, n'est connu que sous une forme clinorhombique, peut, je l'ai démontré, se mélanger isomorphiquement avec le chlorate de soude, qui n'est connu qu'à l'état cubique, ou avec l'azotate de potasse.

Possibilité que les molécules de toutes les substances cristallines soient disposées suivant des réseaux se rapprochant du réseau cubique. — En discutant un très grand nombre de séries semblables à celles que je viens de donner en exemple, je suis, d'autre part, arrivé à cette conclusion que presque toutes, sinon toutes, contiennent le cube comme une de leurs formes, ce qui conduit à cette conclusion, d'ailleurs encore hypothétique, que les centres de gravité de tous les corps sont, ou à peu près, disposés suivant un système réticulaire cubique, et comme des boulets sphériques dans une pile. Il est remarquable que cet arrangement permet de placer le nombre maximum de molécules dans un espace donné. La différence des cristaux des diverses

substances serait produite principalement par les différences, relativement secondaires, qui existent entre leurs systèmes réticulaires et le système cubique, ainsi que par les modes de groupements pseudo-symétriques moléculaires qui produisent le polymorphisme.

3° PROCÉDÉS DE MESURE.

Nouveau procédé pour la mesure de l'angle des axes optiques. — Pour l'examen optique des cristaux très petits ou formés de groupements intérieurs très complexes, on ne peut se servir, le plus souvent, des procédés ordinairement employés pour la mesure de l'écartement angulaire des axes optiques et pour celle des indices.

J'ai démontré [1] théoriquement qu'on pouvait se servir du microscope polarisant, adopté pour la lumière convergente par M. Émile Bertrand, afin de mesurer l'écartement des axes optiques, l'angle que forme, avec la normale à la lame, un axe optique, etc. De nombreuses mesures comparatives m'ont permis de montrer que ce procédé, très commode, présente un degré de précision très suffisant dans la plupart des cas; il est maintenant très employé.

Étude du réfractomètre à réflexion totale de M. Émile Bertrand. Étude théorique de la réflexion totale cristalline et solution approximative du cas général. — L'emploi de la réflexion totale pour la mesure des indices cristallins est devenue très général. J'ai étudié avec soin, théoriquement et expérimentalement, le mode d'emploi, le mode de graduation et les causes d'erreur du réfractomètre, d'un emploi très commode, dû à M. Émile Bertrand [2]. Avec cet instrument j'ai pu mesurer les indices principaux d'un certain nombre de corps importants, tels que la dolomie, le carbonate de magnésie, l'enstatite, l'hypersthène, la wollastonite, etc.

La théorie de la réflexion totale cristalline a été donnée pour la première

---

(1) Sur la mesure de l'angle des axes optiques (*Bulletin de la Société minéralogique*, t. V, p. 77-87; 1882).

(2) Sur le réfractomètre de M. Bertrand (*Bulletin de la Société minéralogique*, t. IX, p. 167-171; 1886).

fois par H. de Senarmont, puis par d'autres auteurs, et tout récemment par M. Liebisch. Les calculs sont assez complexes et ne peuvent être complètement développés que dans les cas les plus simples. J'ai exposé (¹) cette théorie d'une façon tout à fait élémentaire et j'ai montré comment, dans le cas le plus général, le résultat peut être obtenu simplement avec une approximation le plus souvent très suffisante.

Modification du goniomètre Wollaston. — Une des difficultés des études cristallographiques est la mesure des angles que font entre elles les faces cristallines. Le goniomètre Wollaston ordinaire exige, pour des mesures exactes, que le signal lumineux soit très éloigné, ce qui ne permet pas, à cause du peu d'intensité lumineuse, d'observer l'image réfléchie par de très petites faces, et ce qui est une très grande gêne dans les laboratoires. Les Allemands ont modifié l'appareil en plaçant le cristal entre un collimateur et une lunette qui transmet à l'œil l'image réfléchie de la fente. Ce procédé est très exact, mais la lunette fait perdre beaucoup de lumière, et le réglage du cristal est d'une longueur rebutante.

J'ai donné (²) au goniomètre Wollaston une disposition spéciale en plaçant devant lui un collimateur de grand diamètre. L'image de la fente réfléchie par le cristal est mise en contact avec l'image de la même fente réfléchie par un miroir fixe. Les mesures sont aussi faciles et plus rapides qu'avec le goniomètre Wollaston ordinaire; elles sont presque aussi exactes qu'avec le goniomètre à lunette et donnent en tous cas une précision plus que suffisante; elles peuvent se faire, l'intensité lumineuse étant aussi grande qu'on le veut, même sur des cristaux absolument microscopiques. Enfin tout l'appareil peut être disposé, sans gêne aucune, dans un coin du laboratoire. En rendant le support, qui porte le miroir, mobile autour de l'axe du goniomètre, l'appareil se prête très aisément à la mesure des indices et permet d'utiliser les spectres, souvent très nets, qu'on observe dans les mesures angulaires.

(¹) Sur la théorie de la réflexion cristalline, d'après M. Liebisch (*Bulletin de la Société minéralogique*, t. IX, p. 154-167; 1886).

Sur la théorie de la réflexion cristalline, d'après M. Liebisch (*Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. V, p. 389-405; 1886).

(²) Sur une disposition particulière du goniomètre Wollaston (*Bulletin de la Société minéralogique*, t. X, p. 231-236; 1887).

Note sur une disposition particulière du goniomètre de Wollaston (*Annales des Mines*, 8ᵉ série, t. XII, p. 460-468; 1887).

Cet appareil m'a donné les meilleurs résultats; il permet de multiplier, bien plus qu'on ne pouvait le faire autrefois, les mesures d'angles et d'indices. Beaucoup de cristallographes en ont adopté l'usage.

4° DESCRIPTION ET ÉTUDE DE SUBSTANCES MINÉRALES OU ARTIFICIELLES.

Pour ne pas faire double emploi, je laisserai ici de côté les observations que j'ai faites sur de nombreuses substances cristallisées dans le but d'établir les diverses théories générales que j'ai mentionnées plus haut.

SILICE CRISTALLISÉE.

Quartz. — En examinant des lames minces préparées par M. Werlein, j'ai montré (¹) que le quartz, outre les deux clivages p et $e^{\frac{1}{2}}$, possède aussi les clivages m et a^1.

Tridymite. — La cristallisation de la tridymite était mal connue et les observations paraissaient sur certains points contradictoires. J'ai montré (²) que la difficulté venait de ce qu'on avait considéré comme formés par la tridymite des cristaux qui ne sont que des pseudomorphoses, d'ailleurs très curieuses, de tridymite en quartz. Ce point établi, tous les autres faits connus s'accordent à faire regarder comme orthorhombique la vraie symétrie cristalline de la tridymite, et j'ai pu indiquer, pour la première fois, les données optiques qui caractérisent cette importante espèce.

J'ai montré, en outre, que la tridymite éprouve à 130° environ une transformation réversible qui la fait passer de la symétrie rhombique à la symétrie hexagonale.

Christobalite. — G. vom Rath avait donné ce nom à des cristaux trouvés

---

(¹) Sur les clivages du quartz (*Bulletin de la Société minéralogique*, t. XIII, p. 60; 1890).

(²) Sur la tridymite et la christobalite (*Comptes rendus*, t. CX, p. 964; 1890, et *Bulletin de la Société minéralogique*, t. XIII, p. 161-179; 1890).

au Mexique, près de San Cristobal, et qu'il considérait comme une nouvelle espèce de silice cristallisée cubique. La presque identité des propriétés de la christobalite et de celles de la tridymite avait généralement fait penser que la christobalite n'était qu'une variété de tridymite. J'ai montré que la christobalite est une espèce réellement distincte, de symétrie quadratique, pseudo-cubique, éprouvant à 175° un changement d'état réversible qui l'amène à l'état cubique. J'ai déterminé les propriétés optiques de cette très intéressante espèce, qui établit un rapprochement très net et très curieux entre SiO^2 et TiO^2.

Lussatite. — J'ai donné (1) ce nom à une espèce nouvelle de silice hydratée cristallisée que j'ai découverte enveloppant certains cristaux de quartz ou certaines concrétions de calcédoine. La forme cristalline n'est pas connue, car la substance ne se trouve qu'en fibres parallèles, d'un allongement optiquement positif. J'en ai déterminé la densité et les propriétés optiques. M. H. Le Chatelier en a fait connaître la composition chimique, voisine, comme pour l'opale amorphe, de $3SiO^2, H^2O$.

Hyalite. — On désigne sous ce nom une substance siliceuse contenant seulement 3 pour 100 d'eau, toujours concrétionnée, très hyaline, et dont la biréfringence est ordinairement attribuée à une sorte de trempe colloïdale. Dans un travail communiqué verbalement à la Société minéralogique, mais non encore publié, j'ai montré que les concrétions de cette substance sont réellement formées par des pellicules concentriques très minces, dont chacune est constituée par des fibres extrêmement fines, perpendiculaires à la surface, et ayant un allongement optique négatif. L'hyalite est donc non pas colloïdale, mais cristalline.

Opale. — Dans la Communication verbale que je viens de citer, j'ai montré en outre que l'opale noble doit ses feux aux stries superficielles de lames cristallines très minces, présentant des macles très répétées, analogues à celles d'un feldspath triclinique et qui sont vraisemblablement un feldspath ou de la tridymite. Ces lames cristallines sont disséminées au sein de l'opale amorphe.

Mélanophlogite. — On désigne sous ce nom une curieuse substance formée

(1) Sur la lussatite, nouvelle variété minérale cristallisée de silice (*Comptes rendus*, t. CX, p. 245; 1890, et *Bulletin de la Société minéralogique*, t. XIII, p. 63-66; 1890).

principalement de silice, avec une faible quantité d'eau, de soufre et de carbone.

J'ai montré (1) que l'étude en avait été compliquée par l'erreur qui avait fait confondre avec la mélanophlogite le quartz fibreux, presque toujours intimement enchevêtré avec cette substance singulière.

BRAVAISITE.

J'ai donné (2) ce nom à une espèce minérale nouvelle qui est une argile très potassique, présentant ce singulier caractère d'être formée uniquement par des fibres cristallines dont le parallélisme est assez parfait pour que j'aie pu mesurer, sur une plaque mince parallèle aux fibres, l'angle des axes optiques. J'ai trouvé pour la première fois cette substance en couches dans les strates du bassin houiller de Noyant (Allier). M. Richard, préparateur à l'École des Mines, l'a récemment retrouvée dans des échantillons provenant de l'Uruguay.

CRYPTOLITE.

On désignait sous ce nom des cristaux microscopiques disséminés dans l'apatite de Krageröe. Par l'étude cristallographique et optique, j'ai montré (3) que ces cristaux doivent être identifiés à la monazite.

RHABDITE.

Le phosphure de fer, désigné sous le nom de *rhabdite*, et qui n'avait été rencontré que dans les météorites, n'était pas connu cristallisé.

En étudiant (4) des roches fondues par les incendies des houillères de Commentry, j'ai constaté qu'elles sont formées principalement d'anorthite et de pyroxène, avec une structure qui rappelle certaines météorites, telles

(1) Sur la mélanophlogite (*Bulletin de la Société minéralogique*, t. XIII, p. 180; 1890).

(2) Sur la bravaisite, substance minérale nouvelle (*Bulletin de la Société minéralogique*, t. I, p. 5-8; 1878).

(3) Sur la cryptolite de Norvège, t. X, p. 236-238; 1888.

(4) Sur la production d'un phosphure de fer cristallisé et du feldspath anorthite dans les incendies des houillères de Commentry (*Comptes rendus*, t. XCII, p. 933; 1881).

Sur quelques produits des incendies des houillères de Commentry (*Bulletin de la Société minéralogique*, t. IV, p. 230-236; 1881).

que celle de Juvinas. J'y ai rencontré également des noyaux plus ou moins cristallisés de rhabdite, formés vraisemblablement par la réduction des rognons de fer carbonaté disséminés dans les schistes houillers. J'ai pu déterminer la forme cristalline de cette espèce, qui est quadratique. J'ai conclu de mes observations que la *vivianite* (phosphate de fer hydraté), que l'on trouve dans les roches fondues de Commentry et d'autres houillères, provient de l'oxydation de la rhabdite.

PRODUITS MÉTALLURGIQUES CRISTALLINS.

Ferromanganèse ([1]). — En étudiant de nombreux échantillons de ferromanganèse, j'ai montré que cet alliage, quoique admettant des proportions graduellement croissantes de manganèse, ne prend que deux formes cristallines distinctes. Pour des teneurs comprises entre 11 et 52 pour 100 de manganèse, la forme est celle d'un prisme rhombique de 112°33'. Lorsque la proportion dépasse 52 pour 100, la forme est celle d'un prisme rhombique voisin de 120°. La disparition totale de la propriété magnétique a lieu pour des teneurs variant entre 20 et 30 pour 100.

Ferrochromes ([2]). — J'ai montré que les alliages de fer et de chrome se présentent sous la forme de prismes hexagonaux réguliers tant que la teneur en chrome n'atteint pas 65 pour 100. Au-dessus de cette teneur, la forme est celle d'un prisme rhombique de 128°30'. Une circonstance très intéressante, c'est que les cristaux qui présentent cette dernière forme sont dépourvus de magnétisme, tandis que les cristaux hexagonaux, même avec une composition très voisine, sont énergiquement magnétiques.

Ferrotungstène. — Dans un travail communiqué à la Société minéralogique, mais non encore publié, j'ai étudié un alliage composé de fer, de tungstène et de carbone qui se présente en beaux cristaux à faces très réfléchissantes, ayant la forme de prismes ayant pour base un triangle équilatéral.

([1]) Sur la forme cristalline du ferromanganèse (*Bulletin de la Société minéralogique*, t. II; 1879).

([2]) Sur la forme cristalline du ferrochrome (*Bulletin de la Société minéralogique*, t. IX, p. 304; 1888).

Sur les alliages de fer et de chrome (*Bulletin de la Société minéralogique*, t. XII, p. 425; 1889).

Siliciure de fer et de manganèse (¹). — J'ai décrit de très beaux cristaux d'un siliciure de fer et de manganèse présentant la forme de prismes anorthiques.

ÉTUDE DE CRISTAUX PRÉPARÉS PAR EBELMEN (²).

Mme Vve Ebelmen, après la mort si prématurée de son mari, avait déposé dans les collections de l'École des Mines un certain nombre de substances cristallisées préparées par cet illustre savant, mais que la mort ne lui avait pas laissé le temps de décrire. Je les ai étudiées avec soin et ai pu signaler parmi elles :

1° Du *chromite de glucine* cristallisé, présentant la forme cristalline de la cymophane (aluminate de glucine);

2° Des cristaux de glucine sur lesquels j'ai pu étudier les propriétés optiques de cette substance, restées inconnues, et qui, de même que la forme, rapprochent cet oxyde de l'oxyde de zinc;

3° Des cristaux pseudo-cubiques et isomorphes entre eux d'acide niobique et d'acide tantalique;

4° Un grand nombre de borates cristallisés, au nombre desquels se trouvent :

Un borate de magnésie et de sesquioxyde de fer que j'ai pu rapprocher de la ludwigite;

Un borate d'alumine $B^2O^3, 3Al^2O^3$ (d'après Ebelmen) dont j'ai pu déterminer, malgré l'extrême petitesse des cristaux, la forme cristalline et les propriétés optiques, toutes les deux très voisines de celles de l'andalousite;

Des borates tribasiques de magnésie, de manganèse et de cobalt ($B^2O^3, 3RO$ d'après les analyses de M. H. Le Chatelier), ainsi que des mélanges isomorphes de ces deux sels. J'ai pu en déterminer la forme cristalline, qui est rhombique, et les propriétés optiques;

Des borates sesquibasiques isomorphes de magnésie et de manganèse ($2B^2O^3, 3RO$) et des mélanges de ces deux sels. J'ai déterminé complètement leur forme, qui est triclinique, et leurs propriétés optiques.

(¹) Sur un siliciure cristallisé de fer et de manganèse (*Bulletin de la Société minéralogique*, t. XII, p. 421; 1889).

(²) Sur quelques substances cristallisées préparées par Ebelmen (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CV, p. 1260, 1887; *Bulletin de la Société minéralogique*, t. XI, p. 305, 1887; et, in extenso, *Annales des Mines*, 8e série, t. XII, p. 427-459; 1887).

Cette étude est la seule qu'on ait encore faite pour étudier la forme des borates cristallisés. J'ai poursuivi cette étude avec la collaboration de M. H. Le Chatelier et déterminé la forme des borates de chaux, de strontiane, de zinc, etc., mais notre travail n'a pas encore été publié.

5° CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Tous les savants adoptent maintenant pour la silice la formule SiO^2; M. Scherer avait cru pouvoir appuyer l'ancienne formule SiO^3 au moyen de certaines expériences faites sur l'action qu'exerce la silice sur les carbonates alcalins en fusion. En 1873, j'ai étudié avec détail cette question dans un Mémoire publié par extrait dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* et *in extenso* dans les *Annales de Chimie et de Physique*.

J'y montre que, à une haute température maintenue constante, la silice a sur les carbonates alcalins une action qui se continue pendant longtemps, de sorte que la quantité d'acide carbonique expulsée varie avec le temps suivant une loi hyperbolique. Lorsqu'on opère dans des conditions telles que l'acide carbonique dégagé soit à chaque instant complètement expulsé du creuset, l'asymptote de l'hyperbole varie d'une manière continue avec la température, mais reste toujours inférieure à celle qui correspondrait à la formation du silicate complètement saturé SiO^2, 2RO. En se reportant aux expériences sur l'éthérification dues à MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, on se rend compte du phénomène en admettant que l'action de la silice sur le carbonate produit un mélange du silicate SiO^2, RO et du silicate SiO^2, 2RO, et qu'il tend à s'établir entre ces deux sels un équilibre chimique variable avec la température.

J'ai constaté que des phénomènes entièrement analogues se produisent lorsqu'on remplace l'acide silicique par l'acide titanique, qui forme aussi deux séries de sels.

L'alumine et le sesquioxyde de fer, qui ne forment que des sels correspondant à la formule unique M^2O^3, RO, montrent des phénomènes tout différents. L'acide carbonique est expulsé au bout d'un temps plus ou

(1) Sur l'action que la silice et quelques autres oxydes exercent à une température élevée sur le carbonate de soude (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVIII, p. 86-108; 1873).

moins long, qui dépend de la température; mais la réaction arrive à être complète et correspond à la formation d'un aluminate Al^2O^3,RO.

L'acide borique se comporte comme l'alumine et le sesquioxyde de fer, mais le composé qui prend naissance correspond à la formule $Bo^2O^3,3RO$.

Outre l'intérêt que présentent en eux-mêmes ces phénomènes, ils montrent nettement que les analogies rapprochent l'acide silicique de l'acide titanique et l'éloignent des sesquioxydes et de l'acide borique.

II. GÉOLOGIE.

CARTES GÉOLOGIQUES DES DÉPARTEMENTS DE LA HAUTE-VIENNE
ET DE LA CREUSE [1].

De 1859 à 1867, j'ai employé chaque été à dresser, à l'échelle de $\frac{1}{80000}$, la Carte géologique des deux départements de la Creuse et de la Haute-Vienne. Ce travail, complètement achevé, a figuré manuscrit à l'Exposition de 1867. Le Conseil général de la Creuse, sur l'initiative duquel l'exploration de ce département avait été entreprise, ayant refusé de faire les frais de la publication, la Carte de la Haute-Vienne fut seule publiée en 1870. M. Grüner, dans sa Carte des bassins houillers de la Creuse, m'a fait l'honneur d'emprunter une partie de mon tracé géologique pour représenter les terrains encaissants.

Dans ces contrées, principalement granitiques, je me suis attaché à séparer les diverses variétés de granite plus complètement qu'on ne l'avait encore fait dans des Cartes de ce genre.

Outre les schistes primitifs et les gneiss, j'ai distingué :

1° Les *granulites* (en prenant cette expression dans le sens que lui donnent les géologues allemands) ou *leptynites*, caractérisés surtout par l'orientation de leurs éléments, la rareté habituelle du mica, la présence fréquente du grenat almandin, du fer oxydulé ou de l'amphibole;

2° Les roches granitiques proprement dites, que je partage en quatre groupes :

a. Le *granite schistoïde ancien* (gneissit de Cotta), passant au *granite gneissique à deux micas* (granit de G. Rose, granite des Vosges de Delesse). Ces granites sont principalement caractérisés par la présence simultanée du mica noir et du mica blanc;

---

(1) Carte géologique du département de la Haute-Vienne (1870), présentée à l'Académie en 1870 (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 325).

b. Le *granite pinitifère à mica noir*, qui est la roche dominante dans la Creuse, où il forme d'excellents matériaux de construction; c'est le *granitit* de G. Rose, le granite des Ballons de Delesse, le granite du Forez de M. Grüner. Il est surtout caractérisé par sa teneur en silice, moins élevée que celle du précédent, par l'absence du mica blanc, la présence abondante du feldspath triclinique et l'existence fréquente d'un minéral pinitoïde; il se rencontre en filons dans les variétés précédentes, et particulièrement dans le granite gneissique; il forme habituellement des masses régionales;

c. Le *granite à mica blanc*, caractérisé par l'absence totale de la schistosité, la rareté du mica noir, la présence fréquente de la tourmaline. Ce granite est souvent en relation avec des gîtes stannifères (Vaury, Montebras); il forme des montagnes saillantes (chaînes de Blond) et se rattache intimement à la pegmatite exclusivement filonienne;

d. Enfin le *granite à deux micas à grains fins*, caractérisé par la présence simultanée du mica noir et du mica blanc, la structure grenue à grains fins, la décomposition en fragments parallélépipédiques. Il forme de puissants filons saillants qui dessinent des monticules allongés (Toulx-Sainte-Croix) et traversent le granite gneissique et le granite pinitifère. Il peut être regardé comme une récurrence, sous une forme à peine modifiée, du granite gneissique à deux micas.

Les éruptions des roches granitiques se continuent par celles des porphyres, dont je me suis attaché à suivre et à marquer les nombreux filons. J'ai distingué :

1° Le *porphyre granitoïde*, renfermant peu de pâte, un feldspath triclinique abondant, du mica noir;

2° Le *porphyre quartzifère*, contenant une pâte très visible, de l'orthose en grands cristaux, du quartz cristallisé; le mica est généralement absent;

3° L'*eurite quartzifère*, dont la pâte est encore plus développée que dans la précédente variété, et contenant du feldspath très peu cristallin, du quartz en petits cristaux ou en veines irrégulières.

A ces variétés, dont l'existence avait déjà été constatée dans la Loire par M. Grüner, j'ai ajouté :

4° Le *porphyre trachytoïde*, caractérisé surtout par la texture bréchiforme et la présence de l'orthose vitreux et fendillé (sanidine). A ces porphyres j'ai rattaché certains conglomérats remarquables que l'on rencontre aux environs de Rochechouart.

Les roches basiques sont représentées principalement par la *diorite* et la *serpentine*.

Les roches filoniennes importantes sont le *quartz*, qui forme de grands filons saillants orientés généralement vers le nord-ouest, et dont j'ai indiqué avec soin la position.

Les terrains sédimentaires sont représentés par d'importants lambeaux appartenant au terrain du calcaire carbonifère, qui marquent dans la Creuse la limite extrême où viennent se terminer à l'ouest les terrains anciens du Roannais, du Bourbonnais et de l'Auvergne; par quelques lambeaux de terrain houiller, et enfin par des dépôts argileux isolés que M. Dufrénoy avait rangés dans le terrain jurassique et que j'ai placés dans le terrain tertiaire.

La Carte de la Haute-Vienne a été présentée à l'Académie des Sciences, dans la séance du 14 février 1870, par Élie de Beaumont, qui l'a honorée de son approbation.

Les deux Cartes géologiques que j'ai dressées de la Haute-Vienne et de la Creuse sont les premières dans lesquelles on ait étudié en France, d'une manière attentive, une grande région composée de terrains primitifs, et où l'on ait essayé de séparer les diverses variétés granitiques.

Ces Cartes étaient dressées à un moment où l'on ne connaissait point encore l'emploi du microscope polarisant pour les recherches pétrographiques. Elles restent cependant exactes, au moins dans leurs lignes principales. Ce sont d'ailleurs les seuls documents qui soient encore aujourd'hui à la disposition des géologues pour cette intéressante région. Elles ont servi à la confection de la belle Carte de la France au $\frac{1}{500000}$, publiée par MM. Carez et Vasseur, et de la Carte au millionième publiée par le Service de la Carte géologique détaillée de la France.

GISEMENTS STANNIFÈRES DU LIMOUSIN ET DE LA MARCHE (1).

Dans les excursions nécessitées par la confection des deux Cartes géologiques dont je viens de parler, je fus amené à découvrir, en 1858, près de Montebras, dans la Creuse, un gîte d'étain, sur lequel ont été creusées des fouilles remontant à la plus haute antiquité. Ce gîte a, depuis cette époque, été l'objet d'une concession et de travaux importants.

J'ai en outre trouvé, disséminés dans la Creuse et la Haute-Vienne, un

(1) Sur les gisements stannifères du Limousin et de la Marche, et sur quelques anciennes fouilles qui paraissent s'y rattacher (*Annales des Mines*, 6e série, t. X, p. 321-352; 1866).

grand nombre de fouilles, analogues à celles de Montebras, et ne pouvant avoir eu, comme celles-ci, d'autre but que l'exploitation de gîtes métallifères.

J'ai décrit, dans les *Annales des Mines*, les principales circonstances géologiques du gisement stannifère de Montebras et de celui, plus anciennement connu, de Vaury (Haute-Vienne). J'ai fait connaître en même temps les anciens travaux miniers que j'avais découverts et j'ai discuté les intéressantes questions qu'ils soulèvent. Je suis arrivé à conclure, avec une assez grande vraisemblance :

1° Que tous ces travaux remontent à l'époque gauloise; le gîte d'étain de Montebras, qui se trouvait placé sur le territoire des Bituriges-Cubes, explique l'assertion de Pline qui attribue à cette nation gauloise la découverte de l'étamage;

2° Qu'une partie des fouilles ne visaient pas des gîtes d'étain et avaient dû servir vraisemblablement à l'exploitation de placers aurifères.

TERRAINS QUATERNAIRES DU CHILI (¹).

A la suite d'un voyage rapide fait au Chili dans le but d'explorer des gîtes minéraux, j'ai publié, avec la collaboration de mon bien regretté ami Ed. Fuchs, une Note sur quelques points de la géologie du Chili. Fuchs et moi avons surtout insisté sur les formations quaternaires ou récentes si intéressantes à étudier dans une région où actuellement la pluie a presque complètement disparu.

Nos observations nous ont permis de reconstituer l'histoire physique, très curieuse, de la région septentrionale du Chili depuis la période quaternaire. Au début de cette période, les volcans existent avec leur appareil ordinaire; les Andes dressent leurs cimes gigantesques, et le rivage de la mer, pénétrant dans de nombreux fjords, en baigne le pied, de plus près encore qu'il ne fait actuellement. Un soulèvement, dont l'amplitude a atteint 650ᵐ à Vallenar, se fait sentir pendant cette période et éloigne des Andes le rivage de la mer, en donnant lieu à une bordure de terrasses formant trois niveaux distincts.

Les eaux pluviales, d'abord abondantes, vont graduellement en dimi-

(¹) Note sur quelques points de la géologie du Chili, par MM. Mallard et Edmond Fuchs, Ingénieurs des Mines (*Annales des Mines*, 7ᵉ série, t. III, p. 67-102; 1873).

nuant; bientôt elles ne se produisent plus guère que sous la forme d'orages violents et temporaires, qui remplissent les quebradas, à pente énorme, de matériaux peu roulés. Puis ces pluies torrentielles et discontinues cessent à leur tour et laissent le sol absolument dépourvu de végétation et de terre végétale, tandis que les plus grandes vallées ne voient plus couler dans leur thalweg que des filets d'eau descendus des hauts sommets des Andes, où les neiges éternelles condensent la vapeur d'eau atmosphérique.

Des phénomènes analogues ont dû se passer en même temps sur l'autre versant des Andes, ainsi que le témoignent les observations de d'Orbigny; mais de ce côté la diminution de la quantité d'eau pluviale n'a pas abouti, comme sur le versant chilien, à une disparition complète.

Il est ainsi démontré que l'histoire du climat de l'Amérique du Sud pendant la période quaternaire est identique avec celle du climat de la même époque dans notre hémisphère, d'où il faut conclure que les causes des variations singulières qui marquent cette histoire se sont exercées d'un pôle à l'autre et ne peuvent être cherchées que dans un phénomène cosmique.

Dans le même Mémoire, nous avons étudié les curieux gîtes de lignite de Lota près de Concepcion, dans la partie sud du Chili.

Enfin nous avons, au cours de notre voyage, exploré un terrain formé de couches puissantes de grès avec quelques bancs de houille. Les échantillons que nous en avons rapportés ont permis à M. Zeiller de classer ce terrain dans le terrain jurassique, auquel appartiennent aussi les gîtes houillers de l'Inde et du Tonkin.

OSCILLATIONS SÉCULAIRES DES GLACIERS (1).

On sait que les glaciers d'une même chaîne de montagnes peuvent, simultanément, les uns progresser et les autres rétrograder. J'ai montré que cette différence tient à la pente plus ou moins forte de la partie inférieure des glaciers. Lorsque cette pente est faible, la moraine s'étale sur toute la partie inférieure du glacier et protège la glace contre la fusion estivale; lorsque cette pente est forte, au contraire, la zone inférieure du glacier est dénudée

(1) Des oscillations séculaires des glaciers et des variations qu'elles accusent dans les éléments météorologiques du globe (*Bulletin de la Société géologique*, 3e série, t. IV, p. 69-73; 1875).

et les chaleurs de l'été exercent sur la glace une influence plus considérable. On conçoit donc que, si la fusion de la quantité de neige hibernale croît en même temps que la chaleur estivale, mais d'une quantité relativement moindre, les glaciers à faible pente s'accroîtront, tandis que les autres diminueront.

Les grands glaciers de la période glaciaire avaient certainement une pente extrêmement faible sur une grande partie de leur parcours; ils étaient ainsi, sur une immense étendue, protégés contre la chaleur estivale par la moraine qui les recouvrait. Ils ont donc pu subsister et même croître sous l'influence d'une assez forte chaleur estivale, tant que la quantité de neige hibernale est restée considérable.

ROCHE MAGNÉTIPOLAIRE DU PUY CHOPINE (1).

J'ai rencontré dans la collection de l'Ecole des Mineurs de Saint-Étienne des échantillons d'une sorte de conglomérat provenant du Puy Chopine (Auvergne) et présentant cette curieuse propriété d'être très nettement magnétipolaire. Après avoir constaté que ces échantillons sont absolument exempts de fer oxydulé, mais contiennent du sesquioxyde de fer assez abondant, j'ai recherché sur place la position exacte de cette roche singulière. J'ai montré qu'elle se trouve sur l'une des lèvres de la faille qui a donné passage à la domite et qu'elle est formée par des fragments de diorite broyés, ramenés au jour et cimentés principalement par du sesquioxyde de fer. J'ai fait voir que, suivant toute vraisemblance, le magnétisme de la roche est dû à l'action calorifique et la propriété magnétipolaire aux actions mécaniques qui se sont exercées sur la matière au moment où elle acquérait la propriété magnétique. L'orientation des pôles de la roche est d'ailleurs en rapport avec celle des pôles terrestres.

SUR LE GORE BLANC DE RIVE-DE-GIER (2).

(En collaboration avec M. E. Leseure.)

Les ingénieurs du bassin de la Loire ont, depuis longtemps, signalé l'existence, à une certaine hauteur au-dessus de la grande couche de Rive-de-Gier, d'un banc d'une roche spéciale, désignée par les mineurs sous le

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LX, p. 1068; 1865.
(2) *Bulletin de la Société de l'Industrie minérale*, 2e série, t. I, p. 517-523; 1872.

nom de *gore blanc*, et intercalée dans les strates du terrain houiller. Cette roche, d'aspect très variable, de consistance tantôt solide, tantôt argileuse, était considérée comme une couche d'argile plus ou moins endurcie. Dans un travail fait en collaboration avec mon ami M. Leseure, j'ai montré que le gore blanc est une roche porphyrique, de nature argileuse, et qui se trouve vraisemblablement au même niveau géologique que les bancs quartzeux connus, dans une autre partie du bassin, à Saint-Priest, près de Saint-Étienne.

Ces conclusions ont été récemment confirmées, de la manière la plus complète, par M. Termier, qui pouvait utiliser les précieuses indications données par le microscope polarisant et dont nous ne disposions pas encore en 1872.

III. — PHYSIQUE.

Je laisserai de côté les travaux de Physique qui se rattachent à la Cristallographie et que j'ai relatés plus haut.

VITESSE DE PROPAGATION DE L'INFLAMMATION DANS UN MÉLANGE GAZEUX DÉTONANT (1).

A la suite d'expériences poursuivies à Saint-Étienne sur les diverses lampes de sûreté, et dont je parlerai plus tard, je fus amené à penser que la théorie de ces appareils dépend d'un élément physique dont on s'était peu occupé, à savoir la vitesse avec laquelle se propage l'inflammation dans un mélange gazeux détonant. Il n'existait sur ce sujet que quelques indications dues à Bunsen. J'entrepris la détermination de cette vitesse pour des mélanges, en proportion variable, d'air et de formène (grisou) d'une part, d'air et de gaz d'éclairage de l'autre.

Pour y arriver, je faisais circuler dans un tube et écouler par un orifice terminal en mince paroi un courant du mélange gazeux à expérimenter, avec une vitesse connue, et je faisais varier la vitesse à travers l'orifice jusqu'à ce qu'elle fût capable d'empêcher l'inflammation, provoquée à l'extrémité, de pénétrer dans le tube en remontant le courant.

Je trouvai ainsi que, pour le grisou et l'air, les limites d'inflammabilité qui correspondent à des vitesses nulles de propagation de l'inflammation sont comprises entre $0^v,077$ et $0^v,145$ de grisou, le maximum de la vitesse de propagation étant de $0^m,56$ par seconde et correspondant à $0^v,108$ de grisou.

Pour les mélanges d'air et de gaz d'éclairage, les limites d'inflammabilité sont plus écartées et le maximum de la vitesse de propagation s'élève à $1^m,02$ par seconde et correspond à $0^v,167$ de gaz.

(1) De la vitesse avec laquelle se propage l'inflammation dans un mélange d'air et de grisou et de la théorie des lampes de sûreté (*Annales des Mines*, 7e série, t. VII, p. 355-381; 1875).

Je me suis servi de ces données expérimentales pour donner une explication rationnelle des principaux phénomènes que présentent les lampes de sûreté usitées dans les mines, telles que les lampes Davy et Mueseler.

Travail en commun avec M. H. Le Chatelier. — Ayant eu plus tard l'honneur, en collaboration avec M. H. Le Chatelier, de faire, sous le patronage de la Commission du grisou, dont nous étions membres, des expériences propres à éclairer les exploitants sur la meilleure manière de conjurer les redoutables explosions de ce gaz, nous avons repris mes premières recherches de Saint-Étienne [1], en variant les procédés d'expérimentation. Nous nous sommes d'abord servis du procédé de l'orifice en mince paroi que j'avais employé, et nous avons trouvé pour le grisou et le gaz d'éclairage mêlés à l'air des résultats peu différents de ceux que j'avais obtenus. Nous avons ensuite rempli des tubes assez larges avec des mélanges gazeux explosifs, et nous avons observé, par des moyens divers, la propagation de la flamme dans le tube. Nous avons constaté que la vitesse de propagation, d'abord uniforme, ne tarde pas à s'accélérer d'une façon très irrégulière, en même temps qu'il se produit dans le tube des vibrations énergiques. L'accélération et les vibrations sont d'autant plus grandes que la vitesse régulière du début est plus considérable. Les expériences ont été faites sur des mélanges gazeux d'hydrogène, de formène (grisou), de gaz d'éclairage, de sulfure de carbone avec l'air ou l'oxygène, de sulfure de carbone avec le bioxyde d'azote, d'hydrogène avec le chlore.

MM. Berthelot et Vieille ayant, au cours de ces recherches, montré (1882) que les mélanges détonants sont susceptibles, dans certaines circonstances, de transmettre, avec une vitesse énorme, ce qu'ils ont appelé l'*onde explosive*, nous avons cherché à connaître quelles sont les conditions de formation de cette onde. A cet effet, nous avons photographié sur un cylindre tournant la propagation de l'inflammation dans un tube horizontal

[1] *Er. Mallard* et *H. Le Chatelier*, Sur la vitesse de propagation de l'inflammation dans les mélanges gazeux explosifs (*Comptes rendus*, t. XCIII, p. 145; 1881).

Er. Mallard et *H. Le Chatelier*, Sur la nature des mouvements vibratoires qui accompagnent la propagation de la flamme dans les mélanges gazeux combustibles (*Comptes rendus*, t. XCV, p. 599; 1882).

Er. Mallard et *H. Le Chatelier*, Sur les pressions instantanées produites pendant la combustion des mélanges gazeux (*Comptes rendus*, t. XCV, p. 1352; 1882).

Er. Mallard et *H. Le Chatelier*, Recherches expérimentales et théoriques sur la combustion des mélanges gazeux explosifs. *Deuxième Mémoire*: Sur la vitesse de la propagation de la flamme (*Annales des Mines*, 8e série, t. IV, p. 196-378; 1883).

contenant un mélange très détonant et très lumineux, celui que forment les vapeurs de sulfure de carbone avec le bioxyde d'azote. Ces photographies nous ont permis d'assister en quelque sorte à la propagation de l'inflammation. Nous avons vu que l'inflammation, excitée en un point, se propage d'abord avec une vitesse uniforme de $1^m,25$ par seconde. Au bout d'un temps plus ou moins long, des vibrations se produisent dans le gaz par suite de la résistance opposée par le tube à l'écoulement des produits gazeux de la combustion. Ces vibrations, qui affectent la flamme, se montrent de plus en plus intenses, puis, à un moment donné, l'onde explosive se produit et le tube vole en éclats.

Nous en avons conclu que l'onde explosive prend naissance au moment précis où la pression que la tranche enflammée exerce sur sa voisine, augmentée par la résistance à l'écoulement et par le phénomène vibratoire, devient assez intense pour être égale à celle qui détermine, à elle seule, l'inflammation du mélange. A partir de ce moment, l'inflammation se propage avec la vitesse de l'onde sonore, considérablement accrue par la température du gaz dans lequel se fait cette propagation. Cette théorie nous paraît expliquer d'une manière satisfaisante les phénomènes qui se produisent dans la propagation de l'onde explosive à travers une substance explosive, liquide ou solide (nitroglycérine, coton-poudre, etc.). Elle rend compte de ce fait que cette onde ne se produit, en général, que sous le choc énergique d'une substance qui détone, c'est-à-dire qui propage l'onde explosive, sous une pression relativement faible, telle que le fulminate de mercure; elle explique comment la propagation de l'inflammation peut se transformer, dans ces substances, en onde explosive si, comme dans nos tubes, le développement des gaz est suffisamment gêné.

TEMPÉRATURES D'INFLAMMATION DES MÉLANGES GAZEUX.

(En commun avec M. H. Le Chatelier.)

Les données précises sur la température à laquelle doivent être portés les divers mélanges gazeux pour s'enflammer faisaient presque entièrement défaut. M. H. Le Chatelier et moi, nous avons déterminé (¹) cette importante donnée physique pour un certain nombre de mélanges gazeux.

(¹) *Er. Mallard* et *H. Le Chatelier*, Sur les températures d'inflammation des mélanges gazeux (*Comptes rendus*, t. XCI, p. 825; 1880).

Er. Mallard et *H. Le Chatelier*, Recherches expérimentales et théoriques sur la combustion

Le procédé d'expérimentation consistait à porter dans un four Perrot un thermomètre à air en porcelaine à une température constante; on y faisait le vide et l'on mesurait la température par le volume d'air qui le remplissait; on faisait le vide de nouveau et l'on remplissait l'appareil avec le mélange gazeux; il y avait ou non inflammation, suivant que le volume de gaz introduit était égal ou inférieur au volume de l'air précédemment mesuré, au moins dans le cas où l'inflammation donnait lieu à une augmentation de volume. Après quelques essais, on arrivait rapidement à comprendre la température d'inflammation entre deux nombres très voisins.

Nous avons ainsi constaté que la température d'inflammation varie peu avec la proportion des gaz mélangés, et même avec la nature des gaz inertes ajoutés. La température d'inflammation des mélanges d'hydrogène et d'oxygène ne varie, dans les diverses circonstances, que de 555° à 580°; celle des mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène, de 655° à 700°.

La température d'inflammation des mélanges de formène (grisou) et d'oxygène est de 650°; mais nous avons observé, pour ce mélange, un phénomène qui a une grande importance dans l'art des mines, celui que nous avons appelé le *retard à l'inflammation du grisou*. Des mélanges de grisou et d'oxygène ne s'enflamment que lorsqu'ils sont portés pendant un certain temps à la température d'inflammation ou à une température supérieure. Le retard à l'inflammation décroît à mesure que la température s'élève; il n'est pas moindre d'une dizaine de secondes à 650°.

De là résulte l'impossibilité de provoquer des explosions de grisou avec des treillis métalliques portés au rouge, du charbon de bois ou des cigares en ignition, des étincelles produites par le pic, etc. Le mélange qui circule librement autour de ces objets *n'a pas le temps* de s'enflammer. Mais si l'on force le mélange à rester en contact avec le corps en ignition, l'inflammation aura lieu au bout d'un certain temps. C'est ainsi qu'un jet de mélange grisouteux inflammable ne s'enflamme pas quand on le dirige sur la convexité inférieure d'un creuset de fer porté au rouge, et qu'il s'enflamme au bout de quelques secondes quand, le creuset étant renversé, on dirige le jet dans l'intérieur, de manière à forcer le gaz à y séjourner.

des mélanges gazeux. *Premier Mémoire*, Températures d'inflammation (*Annales des Mines*, 8e série, t. IV, p. 276-295; 1883).

TEMPÉRATURES DE COMBUSTION DES MÉLANGES GAZEUX. — DISSOCIATION. VITESSES DE REFROIDISSEMENT DU GAZ. — CHALEURS SPÉCIFIQUES GAZEUSES A HAUTE TEMPÉRATURE.

(En commun avec M. H. Le Chatelier.)

La détermination des températures de combustion des mélanges gazeux n'est pas seulement indispensable pour l'étude des innombrables applications industrielles dans lesquelles on se propose l'utilisation de la chaleur des combustibles, elle est encore jusqu'ici la seule voie par laquelle on puisse aborder l'étude des chaleurs spécifiques gazeuses à des températures élevées.

Avant le travail ([1]) que j'ai poursuivi en collaboration avec M. H. Le Chatelier, on ne possédait sur ce sujet aucune indication précise, car les quelques nombres donnés par Bunsen étaient évidemment fautifs. Au cours de notre travail, et incidemment, nous avons obtenu des résultats intéressants concernant la vitesse de refroidissement des gaz aux hautes températures et le phénomène de la dissociation.

Procédé expérimental. — Notre procédé consistait à enregistrer la pression développée par la combustion, en vase clos, d'un mélange gazeux déterminé. Les causes d'erreur sont nombreuses : elles proviennent surtout du temps extrêmement court pendant lequel se produit la pression maxima à cause du refroidissement très rapide des gaz. Ce refroidissement se fait sentir jusque pendant la période de la propagation de l'inflammation, de sorte que la pression à mesurer n'est même jamais rigoureusement atteinte

([1]) *Er. Mallard* et *H. Le Chatelier*, Sur la vitesse de refroidissement des gaz aux températures élevées (*Comptes rendus*, t. XCIII, p. 962; 1881).

Er. Mallard et *H. Le Chatelier*, Sur les chaleurs spécifiques des gaz aux températures élevées (*Comptes rendus*, t. XCIII, p. 1014; 1881).

Er. Mallard et *H. Le Chatelier*, Sur les températures de combustion et la dissociation de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau (*Comptes rendus*, t. XCIII, p. 1076; 1881).

Er. Mallard et *H. Le Chatelier*, Études sur la combustion des mélanges gazeux explosifs (*Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. I, p. 173-183; 1882).

Er. Mallard et *H. Le Chatelier*, Recherches sur la combustion des mélanges gazeux explosifs (*Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. IV; p. 59-84; 1885).

Er. Mallard et *H. Le Chatelier*, Recherches expérimentales et théoriques sur la combustion des mélanges gazeux explosifs. *Troisième Mémoire*, Sur les températures de combustion et les chaleurs spécifiques des gaz aux températures élevées (*Annales des Mines*, 8ᵉ série, t. IV, p. 379-568; 1883).

dans le vase clos où le gaz brûle. Nous nous sommes attachés à atténuer ces causes d'erreur et à en tenir compte au moyen de corrections convenables.

L'inflammation était produite, au centre d'un cylindre métallique, par une étincelle électrique. A partir de ce moment, un style fixé à un manomètre Bourdon, d'une construction spéciale, enregistrait, sur un cylindre animé d'une rotation uniforme et rapide, la pression qui régnait à chaque instant dans l'intérieur du cylindre. A cause de la brusquerie de la détonation, le style était animé d'un mouvement vibratoire énergique qui servait à mesurer le temps, concurremment avec les vibrations enregistrées d'un diapason. Au prix d'un travail long et minutieux, on pouvait ainsi relever, sur la courbe inscrite, la loi des variations avec le temps de la pression gazeuse dans l'intérieur du cylindre, à partir de l'instant précis de l'inflammation.

Vitesse de refroidissement des gaz. — En traçant la courbe qui représente la diminution de la pression en fonction du temps, on constate que, dans la plupart des cas, elle suit une marche régulière depuis une certaine pression jusqu'aux pressions les plus basses. On en déduit aisément la loi qui lie la vitesse de refroidissement de la masse gazeuse à la température. Cette loi est représentée d'une façon générale par l'expression

$$\frac{d\theta}{dt} = a\theta + \left(b + \frac{c}{\varpi_0}\right)\theta^2;$$

θ est la température, t le temps évalué en secondes, ϖ_0 la pression, évaluée en centimètres de mercure, de la masse gazeuse à 0°, a, b et c des coefficients constants dont nous avons donné les valeurs pour les différents mélanges gazeux formés dans notre appareil après la combustion. L'expression est exacte depuis les températures les plus élevées jusqu'aux plus basses; nous avons montré qu'elle est d'accord avec les données connues sur la conductibilité des gaz. Elle ne s'applique d'ailleurs qu'aux mélanges qui ne contiennent pas de gaz condensables, tels que la vapeur d'eau.

Lorsque le gaz est de la vapeur d'eau, nous avons montré que la vitesse de la chute de pression est représentée par

$$\frac{d\varpi}{dt} = \left(2{,}95 + \frac{190}{\varpi_0}\right)(\varpi - p_0),$$

ϖ étant la pression variable, p_0 la pression de la vapeur qui sature l'en-

ceinte à la température 0°; ϖ_0 étant, comme précédemment, la pression qu'exercerait la vapeur d'eau si, sans la condenser, on la ramenait dans le même volume, à 0°.

Lorsque le gaz est de l'acide chlorhydrique, condensable dans l'eau de l'appareil, la vitesse de la chute de pression est représentée par l'expression

$$\frac{d\varpi}{dt} = \alpha(\varpi - p_0)e^{\beta(\varpi - p_0)}.$$

Lorsque le mélange gazeux contient à la fois des gaz condensables et non condensables, la vitesse de la chute de pression est représentée correctement par une expression de la forme

$$\log \frac{1}{\varpi - p_0} \frac{d\varpi}{dt} = a + b(\varpi - p_0).$$

Dissociation. — L'étude de la loi que suit la vitesse de refroidissement de la masse gazeuse emprisonnée dans le cylindre nous a permis de constater le moment où cette vitesse de refroidissement commence à être régulière. La période qui précède est celle dans laquelle la dissociation se produit.

Nous n'avons pu constater, par ce procédé, de dissociation appréciable ni pour l'oxyde de carbone ni pour la vapeur d'eau, même aux températures de 3000° et plus. Pour la vapeur d'eau, cette dissociation est certainement faible vers 3000°, mais elle a pu nous être dissimulée en partie par l'extrême rapidité avec laquelle se produit la chute de pression.

Pour l'acide carbonique, nous avons pu, au contraire, constater nettement la dissociation et même la mesurer.

La température à laquelle la dissociation commence varie avec la densité du gaz. Elle est de 1800° environ lorsque la densité du gaz est telle qu'il exerce, dans l'enceinte qui le contient, une pression de $0^m,50$ de mercure à 15°. Elle n'est plus que de 1600° lorsque cette pression s'abaisse à $0^m,28$; de 1160° enfin lorsque cette pression descend à $0^m,13$.

Lorsqu'on mélange des gaz inertes, tels que CO, O, Az avec CO^2, ils agissent comme si l'on diminuait la densité de l'acide carbonique.

Marche de la propagation de l'inflammation. — Nos diagrammes nous ont permis aussi d'étudier la période, quelque courte qu'elle soit, pendant laquelle l'inflammation se propage dans le cylindre; nous en avons mesuré la durée; nous avons mesuré la durée comparative de la période de la propagation pendant laquelle, la flamme ne touchant pas les parois du cylindre,

il n'y a pas de refroidissement et celle de la période pendant laquelle la propagation s'accompagne d'un refroidissement.

Pressions développées par la combustion. Températures de combustion. — De cette longue discussion préliminaire, d'ailleurs intéressante en elle-même, nous avons pu enfin déduire, pour chacune de nos nombreuses observations (plus d'une centaine), la pression maxima qui aurait été développée dans l'appareil si l'on avait pu soustraire la masse gazeuse à toute cause de refroidissement. Dans les cas où il n'y avait pas de dissociation, cette pression permettait de calculer la température de combustion du mélange brûlant à volume constant. Nous citerons seulement les quelques résultats suivants :

	Pression.	Tempér.
	atm	
$CO + O$	9,9	Dissociation
$H^2 + O$	9	3350°
$C^2Az^2 + O^2$	16,4	4190
$Cl + H$	8	2430

Chaleurs spécifiques gazeuses à haute température. — Lorsqu'on a la température de combustion à volume constant d'un mélange gazeux qui brûle sans dissociation, il est aisé d'en obtenir la chaleur spécifique gazeuse à volume constant pour la température de combustion, au moyen de la relation

$$Q = CT,$$

Q étant la chaleur de combustion, C la chaleur spécifique, entre 0° et T, du mélange gazeux formé par la combustion; T la température de combustion.

On peut d'ailleurs obtenir de nombreuses équations de condition, en s'arrangeant pour faire varier la nature des gaz après la combustion, la densité de la masse gazeuse, etc. Nous sommes arrivés ainsi aux résultats suivants :

1° Jusqu'aux températures les plus élevées, les chaleurs spécifiques gazeuses à volume constant sont, au moins très sensiblement, indépendantes de la pression.

2° Les chaleurs spécifiques *moléculaires* à volume constant des gaz parfaits (O, Az, H, CO, ClH) restent toujours très sensiblement égales entre elles jusqu'aux températures les plus élevées, sauf pour ClH qui subit une dissociation vers 2400°. Le chlore fait exception à la règle.

3° Les chaleurs spécifiques moléculaires à volume constant des gaz par-

faits augmentent, quoique très lentement, avec la température, contrairement à ce qu'on avait déduit d'expériences faites entre 0° et 200°. La loi de la variation peut être représentée, quoique avec réserve, par la formule

$$C = 1,8 + 0,0006t.$$

4° Les chaleurs spécifiques de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau et du chlore augmentent assez rapidement avec la température. Les deux premières peuvent être représentées, entre 0° et $t°$, par les formules suivantes :

(CO^2) $$C = 6,26 + 0,00367t,$$

(H^2O) $$C = 5,61 + 0,0033t.$$

Nous avons évalué l'exactitude relative de nos résultats à 2 ou 3 pour 100 environ. Ces résultats ont d'ailleurs été confirmés, au moins dans les traits principaux, par un ensemble de recherches dû à MM. Berthelot et Vieille.

Avant nos expériences, et bien que Regnault eût déjà constaté un accroissement notable de la chaleur spécifique de l'acide carbonique entre 0° et 200°, on croyait généralement, sur la foi de vues théoriques assez vagues, que, au moins à partir d'une certaine température, les chaleurs spécifiques gazeuses devaient rester indépendantes de cet élément. Comme, d'autre part, les valeurs obtenues aux températures ordinaires pour les chaleurs spécifiques des gaz assignent aux différents mélanges gazeux des températures de combustion évidemment beaucoup trop fortes et sans rapport avec la réalité, on attribuait à la dissociation seule la diminution, d'ailleurs de grandeur inconnue, qu'il fallait nécessairement faire subir aux nombres considérés comme théoriques. Nos recherches ont démontré que l'influence de la dissociation, quoique certaine et même, en certains cas, très importante, ne joue cependant pas dans le phénomène le rôle principal, et que celui-ci doit être attribué, comme l'avait déjà soupçonné M. Berthelot, à l'accroissement que les chaleurs spécifiques subissent avec la température, accroissement considérable, puisque la chaleur spécifique de l'acide carbonique fait plus que doubler entre 0° et 2000°.

Les formules que nous avons données ont d'ailleurs permis de résoudre un problème qui se présente à chaque pas dans les applications industrielles et qui était resté inabordable, celui qui consiste à calculer la température de combustion d'un mélange gazeux dont la composition est donnée.

TEMPÉRATURE DE DÉTONATION DES SUBSTANCES EXPLOSIVES.
(En commun avec M. H. Le Chatelier.)

Chargés récemment, comme membres adjoints de la Commission des substances explosives, de suivre des études expérimentales sur les explosifs propres à assurer la sécurité des mines à grisou, nous avons été conduits ([1]), M. H. Le Chatelier et moi, à chercher à calculer la température de détonation d'un explosif de composition connue. Il est en effet évident que la température à laquelle sont portés, après la détonation, les produits de la décomposition d'un explosif est l'élément capital à connaître pour apprécier la probabilité que l'explosif allumera ou non le grisou de la mine.

Nous avons résolu cette question, en nous servant de la loi de variation des chaleurs spécifiques gazeuses que nous avions déduite de nos recherches. Connaissant les chaleurs spécifiques à toute température, ainsi que les chaleurs de combinaison données par les recherches de MM. Berthelot, Sarrau, Vieille, etc., rien n'est plus aisé que de calculer la température de détonation. Il faut seulement renoncer à appliquer aux gaz la loi de Mariotte et lui substituer la loi de Clausius et de M. Sarrau, qui se simplifie dans le cas actuel, à cause des valeurs très élevées des températures et des pressions, et peut se réduire à

$$\frac{P}{p_0}\left(\frac{V}{v_0}-u\right)=\frac{T}{273},$$

P, T étant la pression et la température absolue du gaz au moment où vient de se produire la détonation dans le volume V; p_0 et v_0 étant la pression et le volume du même gaz ramené à zéro; u le covolume du gaz.

Si l'on pose, ϖ étant le poids de l'explosif,

$$f=\frac{1,033 v_0 T}{273\varpi} \qquad \text{et} \qquad \alpha=\frac{u v_0}{\varpi},$$

f peut être considéré comme représentant la force de l'explosif, et la pression P sera donnée, pour une densité de chargement $\Delta=\frac{\varpi}{V}$, par l'expression

$$P=\frac{f\Delta}{1-\alpha\Delta}.$$

([1]) *Er. Mallard* et *H. Le Chatelier*, Note théorique sur le calcul des températures de détonation et la force des explosifs (*Annales des Mines*, 8e série, t. XIV; 1888).

La température étant connue, la formule précédente donne P et l'on peut comparer les nombres ainsi calculés à ceux qui résultent des belles recherches de MM. Berthelot, Sarrau et Vieille. L'accord s'est trouvé très satisfaisant, et presque inespéré dans des questions de cet ordre. Ainsi se trouvait confirmée, par une voie très indirecte, l'exactitude de nos résultats en ce qui concerne les chaleurs spécifiques gazeuses.

En étudiant cependant ([1]) avec attention les écarts entre les résultats du calcul et ceux de l'expérience, nous avons vu qu'on était amené à modifier légèrement, principalement en ce qui regarde la vapeur d'eau, les formules destinées à représenter la variation des chaleurs spécifiques moléculaires à volume constant. Les formules, déduites des expériences de MM. Sarrau et Vieille, seraient alors

$$(CO^2) \quad c = 6,50 + 0,00387\,t,$$
$$(H^2O) \quad c = 5,78 + 0,00286\,t,$$
$$\text{gaz parfaits} \quad c = 4,76 + 0,00122\,t.$$

([1]) Séances de la Société française de Physique, 20 juillet 1888.

IV. — MÉCANIQUE.

SUR LES MACHINES A AIR COMPRIMÉ.

L'emploi de l'air comprimé comme moteur et surtout comme transmetteur de l'énergie tend de plus en plus à se développer dans l'exploitation des mines, qu'il a pour ainsi dire transformée. En 1867, cette tendance commençait déjà à se laisser pressentir, et j'ai consacré à cette époque un Mémoire étendu (1) à établir la théorie des machines à air comprimé.

En partant des lois de la Thermodynamique, j'ai posé les lois générales qui règlent le fonctionnement d'une machine à air comprimé et j'en ai tiré les formules qui doivent être employées dans chaque cas particulier, soit qu'on n'utilise pas la détente, soit qu'on l'utilise d'une manière plus ou moins complète. J'ai étudié séparément la marche de la machine passive qui utilise un travail extérieur à comprimer l'air, et celle de la machine motrice qui utilise la compression de l'air à produire un travail moteur extérieur. J'ai donné dans chaque cas la température finale à laquelle est porté l'air, le volume que doit avoir le cylindre, le calcul de la distribution, enfin le rendement obtenu.

Une épure placée à la fin du Mémoire permet de se rendre compte, presque à simple vue, du rendement qu'on peut obtenir, en fonction de la pression à laquelle l'air est porté et du degré de détente qu'on lui fait subir.

J'ai enfin montré l'influence de la conduite qui amène l'air de la machine passive à la machine motrice, ainsi que celle, plus compliquée et plus intéressante, qu'exerce la quantité de vapeur d'eau mélangée avec l'air. J'ai fait voir l'avantage que présente cette vapeur et l'intérêt qu'il y a à l'augmenter.

Enfin, dans une dernière Partie, j'ai fait voir que la quantité de chaleur

(1) Étude théorique sur les machines à air comprimé (*Bulletin de la Société de l'Industrie minérale*, 1re série, t. XII, p. 615-691; 1867).

perdue par les parois du cylindre est une quantité de l'ordre des frottements négligés.

M. Haton de la Goupillière a fait à mon Mémoire l'honneur de le mentionner dans son *Cours de Machines*. M. Pernolet l'a inséré presque intégralement dans son Ouvrage intitulé : *L'air comprimé et ses applications*.

V. — ART DES MINES.

LAMPES DE SURETÉ.

A la suite de nombreuses expériences faites par une Commission de trois membres, MM. Luyton, Villiers et moi, sur les lampes de sûreté de systèmes différents, et sur les phénomènes qu'elles présentent dans les diverses conditions où on peut les placer, j'ai présenté à la Société de l'Industrie minérale un Rapport étendu [1], dans lequel la théorie de ces appareils était présentée d'une façon plus complète qu'on ne l'avait encore fait.

Je confirmais le fait, signalé en Angleterre, que le passage de la flamme à travers les toiles de la lampe Davy se produit, dans un mélange détonant, pour des vitesses relativement faibles et inférieures à 2^m par seconde.

J'indiquais pour la première fois avec précision les apparences diverses de la flamme de la lampe, soit la lampe Davy, soit la lampe Mueseler, lorsque celle-ci est placée dans un mélange, en proportions variables, d'air et de grisou. On sait que ces apparences jouent un rôle capital dans la sécurité des mines à grisou, en indiquant au mineur la quantité plus ou moins grande de gaz qui existe dans l'air.

J'indiquais enfin diverses dispositions propres à remédier aux inconvénients des lampes existantes. Ces dispositions n'ont pas été intégralement adoptées; mais elles se retrouvent, plus ou moins modifiées, dans les lampes employées maintenant, telles que les lampes Marsaut et Fumat.

TRAVAUX FAITS AU NOM DE LA COMMISSION DU GRISOU.
(En collaboration avec M. H. Le Chatelier.)

La Commission du grisou, instituée par la loi du 26 mars 1877, nous avait chargés, M. H. Le Chatelier et moi, de procéder à des recherches expé-

(1) Expériences sur les lampes de sûreté. Rapport de la Commission, présenté par M. Mallard (*Bulletin de la Société de l'Industrie minérale*, 1re série, t. XIII, p. 723-771; 1868).

rimentales, théoriques et pratiques, sur les diverses questions qui se rattachent au sujet qu'elle avait à étudier. J'ai déjà indiqué les principales recherches théoriques que nous avons entreprises, touchant les températures d'inflammation et de combustion des mélanges gazeux, la vitesse de propagation de l'inflammation dans ces mélanges, etc. Elles n'ont été inutiles, à ce que je crois, ni à la science ni à l'art des mines. Je n'ai plus ici qu'à indiquer sommairement celles de nos recherches qui ont eu un but plus particulièrement pratique.

Lampes de sûreté. — Nous avons d'abord répété, en les variant, les expériences, faites antérieurement, sur la manière dont se comportent les lampes de sûreté dans les mélanges gazeux inflammables, animés de vitesses variables.

Nous avons mis en relief l'insécurité des lampes Davy et Boty; nous avons montré les avantages et les inconvénients des lampes Mueseler, Marsaut, Fumat, etc.

Nous avons étudié avec soin (1) un phénomène signalé par M. Marsaut et qui consiste dans le passage de la flamme à travers le cône de la lampe Muescler, lorsque la lampe, ne présentant plus qu'un point de la mèche en ignition, est soulevée progressivement dans un mélange détonant. En nous appuyant sur nos recherches concernant la vitesse de propagation de l'inflammation, nous avons donné la théorie de ce phénomène en complétant celle des lampes de sûreté.

Indicateurs de grisou (2). — Nous avons étudié avec le plus grand soin les appareils proposés pour indiquer la présence du grisou dans l'air des mines et pour en doser la proportion, en insistant plus particulièrement sur l'appareil Coquillon, sur l'indicateur Liveing, et surtout sur les modifications que subissent les flammes des lampes plongées dans des mélanges grisouteux. Nous avons donné la théorie de ces modifications.

Nous avons proposé, pour rendre plus sensibles les indications fournies par la lampe Mueseler, l'emploi d'un dispositif qui permet de constater la

(1) *Er. Mallard* et *H. Le Chatelier,* Sur les lampes de sûreté à propos des récentes expériences de M. Marsaut (*Annales des Mines,* 8e serie, t. III, p. 35-68; 1883).

(2) *Er. Mallard* et *H. Le Chatelier,* Sur les procédés propres à déceler la présence du grisou dans l'atmosphère des mines (*Annales des Mines,* 7e série, t. XIX, p. 186-211; 1881).

Er. Mallard et *H. Le Chatelier,* Note sur l'indicateur de grisou de M. Liveing (*Annales des Mines,* 8e série, t. III, p. 31-34; 1883).

présence de près de 0,5 pour 100 de grisou, sans que la lampe soit sensiblement modifiée dans son pouvoir éclairant. Ce dispositif consiste essentiellement dans l'addition d'un petit écran circulaire entourant la flamme, très réduite, de la lampe, et permettant de saisir aisément les dimensions de l'auréole bleue qui la surmonte lorsque la lampe est plongée dans un mélange détonant. Soumis à l'essai dans plusieurs exploitations, il a donné des résultats très satisfaisants.

Nous avons signalé aussi et expérimenté la substitution, à la flamme éclairante de la mèche d'une lampe à huile, la flamme bien plus pâle de l'hydrogène ou plutôt de l'alcool. L'auréole due au grisou devient alors beaucoup plus visible. Ce système, indiqué par nous, mais que nous n'avions osé conseiller à cause du danger qu'il peut présenter, a été repris par M. Pieler, et est maintenant d'un usage courant.

Poussières de houille (¹). — La question de l'inflammabilité des poussières de houille et du rôle qu'elles jouent dans les accidents a été et est encore très controversée parmi les ingénieurs. Nous avons soumis la question à des expériences nombreuses, et nous avons signalé les premiers ce fait, confirmé depuis par les expériences de la Commission prussienne du grisou, que les poussières des différentes houilles sont très diversement inflammables, et que les poussières présentant une grande inflammabilité sont comparativement assez rares.

Nous avons en même temps émis cette opinion que, lorsque des causes spéciales ne viennent pas aggraver les conséquences de l'accident, les inflammations de poussières de houille ne donnent lieu qu'à des effets mécaniques peu intenses, et qu'elles sont incapables de se propager d'elles-mêmes à de grandes distances.

La Commission prussienne du grisou ayant contesté nos conclusions, nous avons montré que les expériences mêmes de cette Commission prouvent que les inflammations de poussières de houille ne produisent pas d'effets mécaniques intenses; qu'elles ne se propagent qu'à une distance fixée par l'intensité de l'explosion du coup de mine qui les a soulevées en les allumant; que, par conséquent, on ne peut leur attribuer, comme on

(¹) *Er. Mallard* et *H. Le Chatelier*, Du rôle des poussières de houille dans les accidents de mines (*Annales des Mines*, 8ᵉ série, t. I, p. 5-98; 1882).
Er. Mallard et *H. Le Chatelier*, Sur les travaux de la Commission prussienne du grisou (*Annales des Mines*, 8ᵉ série, t. IX, p. 638-664; 1886).

avait essayé de le faire, les grandes catastrophes dont les mines de houille ne sont que trop souvent le théâtre.

Rapport de la Commission du grisou. — La Commission du grisou, avant de terminer ses travaux, nous fit l'honneur, à M. H. Le Chatelier et à moi, de nous confier la rédaction du Rapport qui devait être présenté en son nom au Ministre des Travaux publics. Ce Rapport, résumant, avec les travaux de la Commission, l'état des diverses questions se rattachant au grisou au moment de sa rédaction, a été inséré au *Journal officiel* du 1er avril 1882.

MODE DE DÉGAGEMENT DU GRISOU.

Des expériences intéressantes avaient été faites en Angleterre sur le dégagement du grisou dans les mines; elles avaient constaté que le grisou était enfermé dans la houille sous des pressions souvent considérables et pouvant aller jusqu'à 30atm. En rendant compte de ces expériences dans les *Annales des Mines* [1] et en les discutant avec soin, j'ai fait remarquer que la loi de progression observée entre la pression et la profondeur du trou de sonde, à l'extrémité duquel elle était constatée, démontrait mathématiquement que le grisou est renfermé dans la houille, sous une pression plus ou moins grande, absolument comme l'eau l'est dans une couche de grès aquifère; que le gaz avait probablement pris naissance pendant la formation même de la houille, sous une épaisseur plus ou moins grande d'eau et de dépôts supérieurs, par la transformation chimique des végétaux enfouis. Le grisou disparaît ou diminue lorsque la couche communique à la surface par des fissures; il peut se répandre dans les couches du toit ou du mur lorsque celles-ci sont gréseuses et perméables.

Cette théorie rend un compte très satisfaisant de toutes les particularités du dégagement du grisou dans les mines, soit qu'il se fasse régulièrement au front de taille, soit qu'il se produise d'une façon anomale par suite de la communication brusque avec des réservoirs intérieurs, ou par suite de la désagrégation en masse de la houille sous l'influence de la pression gazeuse intérieure (dégagements spontanés).

---

[1] Expériences sur la pression du grisou dans la houille par M. Lindsay Wood. Extraits et observations critiques par M. Er. Mallard (*Annales des Mines*, 8e série, t. I, p. 530-551; 1882).

SUR LES EXPLOSIFS DE SURETÉ (¹).

(Rapports présentés à la Commission des substances explosives.)

A la suite d'expériences faites à l'étranger, M. le Ministre des Travaux publics chargea une Commission d'étudier la question du tirage des coups de mine dans les mines à grisou.

Conformément au vœu exprimé par cette Commission, MM. Aguillon, H. Le Chatelier et moi fûmes adjoints temporairement à la Commission des substances explosives, instituée d'une manière permanente auprès du Ministère de la Guerre sous la présidence de M. Berthelot, afin de coopérer à des recherches expérimentales sur les explosifs employés dans les mines. Ces recherches furent poursuivies pendant plus d'une année à la poudrerie nationale de Sevran-Livry par la Commission des substances explosives; elles furent suivies d'une manière plus particulièrement assidue par MM. H. Le Chatelier, Bruneau, Ingénieur des Poudres, et moi. Les résultats de ces recherches ont été exposés dans deux Rapports que la Commission m'avait fait l'honneur de me donner la mission de lui présenter, et qu'elle a approuvés. Ils ont été insérés dans le *Mémorial des Poudres et Salpêtres*, ainsi que dans les *Annales des Mines;* ils ont été, par ordre du Ministre des Travaux publics, distribués à tous les exploitants de mines de houille. Un exposé des principaux résultats obtenus a été communiqué par moi à la Société d'Encouragement ainsi qu'au Congrès international des Mines et de la Métallurgie, dans un Rapport présenté sur la demande du Comité d'organisation.

J'ai cru pouvoir placer ici l'exposé des travaux de la Commission des substances explosives auxquels j'ai pris part.

Différence entre la poudre noire et les explosifs détonants. — On a d'abord constaté à la poudrerie de Sevran-Livry la différence déjà signalée, au point de vue de l'allumage des mélanges grisouteux, entre les substances explo-

(¹) Étude des questions relatives à l'emploi des explosifs en présence du g isou. Rapports présentés à la Commission des substances explosives par M. Er. Mallard (*Annales des Mines*, t. XIV, p. 227-411; septembre-octobre 1888).

Congrès international des Mines et de la Métallurgie. Sur l'emploi des explosifs dans les mines à grisou par M. Mallard (*Bulletin de la Société de l'Industrie minérale*, 3ᵉ série, t. III, p. 659-709; 1889).

sives qui déflagrent à la façon de la poudre noire ou de la nitroglycérine enflammée en un point, et celles qui détonent en propageant l'onde explosive. Les premières allument bien plus aisément le gaz, ce qui tient à la durée relativement beaucoup plus longue de la détonation, et au retard à l'inflammation que nous avons signalé, M. H. Le Chatelier et moi, dans les mélanges grisouteux.

Influence du bourrage. — On a ensuite constaté et mesuré l'influence du bourrage, c'est-à-dire de la présence d'un corps, solide ou liquide, que l'explosif doit projeter en détonant. Les gaz formés par la détonation perdent ainsi, en produisant un travail mécanique, une quantité plus ou moins considérable de chaleur; leur température en est abaissée et peut devenir insuffisante en raison du temps excessivement court de leur action à produire l'inflammation du mélange grisouteux.

Procédé calorimétrique pour étudier le mode de détonation d'un mélange explosif. Résultats. — On mesurait la quantité de chaleur dégagée par la détonation d'une cartouche en produisant cette détonation dans une grande chaudière close dont on mesurait manométriquement l'augmentation de température. La chaudière devenait ainsi un véritable calorimètre à air. En expérimentant successivement avec une cartouche suspendue à l'air libre et avec une cartouche entourée d'une enveloppe épaisse, on avait, par différence, la mesure de la quantité de chaleur absorbée par la projection de l'enveloppe. Cette quantité de chaleur est considérable, même avec une enveloppe métallique de quelques millimètres seulement.

On a constaté de la même façon qu'un certain espace libre laissé entre la cartouche et l'enveloppe diminue notablement la quantité de chaleur transformée par l'explosif en travail mécanique.

On a étudié avec soin, par le même procédé expérimental, le mode de détonation des cartouches, soit suspendues à l'air libre, soit contenues dans des enveloppes plus ou moins épaisses. Lorsque l'explosif est formé d'un mélange de plusieurs corps, les effets sont fort différents dans les deux cas. Si l'explosif détone à l'air libre, les substances du mélange, explosives par elles-mêmes, détonent isolément; il n'y a pas de combinaison chimique entre les gaz d'une des substances et ceux de l'autre. Dans la détonation à l'air libre d'une cartouche composée d'un explosif détonant oxydant et d'un corps non explosif oxydable, le dernier est projeté sans décomposition, comme un corps inerte.

Si l'explosif est enfermé dans une enveloppe suffisamment épaisse, la combinaison chimique entre les produits de la décomposition des corps mélangés se réalise plus ou moins complètement.

On observe facilement ces faits en mesurant, dans la chaudière transformée en calorimètre, la quantité de chaleur que développe la détonation.

Enfin, toujours par le même procédé expérimental, on a constaté que les gaz produits par la détonation d'un explosif peuvent venir, lorsqu'ils sont oxydables, s'enflammer à l'air, après la détonation : c'est ce qui arrive pour le coton-poudre.

Influence de la température de détonation. — Ayant constaté que la dynamite, détonant à l'air libre, enflamme les mélanges grisouteux, on a enveloppé la cartouche d'enveloppes métalliques de plus en plus épaisses, jusqu'à ce que les gaz de l'explosion, refroidis par la projection de l'enveloppe, n'enflamment plus le grisou. A ce moment, on pouvait mesurer la quantité de chaleur conservée par les gaz de la détonation et en conclure leur température au moyen des formules données par M. H. Le Chatelier et par moi. Dans les conditions des expériences, qui sont, il est vrai, moins dangereuses que celles qu'on rencontre dans la pratique, une cartouche de 50gr en détonant n'allume pas le grisou lorsque la température de détonation est inférieure à 2200°. Cette limite de température s'abaisse à mesure que le poids de la cartouche va en croissant.

Comment on peut prévoir le degré de sécurité d'un explosif de composition connue. — Il résultait de toutes ces recherches que les explosifs à employer dans les mines grisouteuses doivent être des mélanges formés par des substances explosives, ne donnant pas de gaz combustibles, et tels que la température de détonation soit aussi basse que possible, et en tous cas inférieure à 2000°. Pour abaisser la température de détonation des explosifs, on ne peut employer qu'une seule substance, l'azotate d'ammoniaque, qui, d'après nos formules, détone vers 1000°. Les explosifs de sûreté seront donc des mélanges de nitroglycérine, de coton-poudre, de binitrobenzine, etc., avec de l'azotate d'ammoniaque. On peut, à volonté, graduer les mélanges en faisant varier la proportion d'azotate d'ammoniaque, de manière à avoir des explosifs plus ou moins sûrs, c'est-à-dire ayant une température moins ou plus élevée.

Dans tous les cas, la sécurité sera d'autant plus grande que le bourrage des cartouches sera plus considérable et mieux fait.

De nombreuses expériences [1] ont été faites à Sevran-Livry sur des explosifs variés satisfaisant aux conditions théoriques qui viennent d'être indiquées; elles ont été pleinement satisfaisantes. Des expériences en grand ont aussi été faites dans plusieurs exploitations et ont donné de bons résultats. Actuellement, l'industrie prépare des mélanges, en proportions déterminées, de dynamite ou de dynamite gomme avec l'azotate d'ammoniaque, et l'État des mélanges de coton-poudre avec l'azotate d'ammoniaque, qui sont d'un usage courant dans beaucoup de mines. Leur emploi exclusif vient d'être rendu réglementaire dans toutes les mines à grisou ou poussiéreuses.

---

(1) Essais pratiques faits dans quelques exploitations de mines sur divers explosifs indiqués par la Commission des substances explosives. Résumé des Rapports adressés et Notes sur diverses expériences concernant l'emploi des explosifs dans les mines à grisou, par M. Mallard (*Annales des Mines*; juillet-août 1889).

LISTE DES OUVRAGES OU MÉMOIRES.

Carte géologique de la Haute-Vienne, à l'échelle de $\frac{1}{80000}$ 1870
Carte géologique de la Creuse, à l'échelle de $\frac{1}{80000}$. (Restée inédite, le département ayant refusé le crédit nécessaire à sa publication. A été communiquée au Service de la Carte géologique détaillée pour la confection de la Carte de la France au $\frac{1}{1000000}$ et à MM. Vasseur et Carez pour la publication de leur Carte de la France au $\frac{1}{500000}$)...... 1870
Traité de Cristallographie géométrique et physique, t. I (400 pages, avec Atlas de 9 planches).. 1879
T. II (600 pages).. 1884
Cristallographie (Encyclopédie chimique publiée sous la direction de M. Fremy, t. I, p. 610-774).. 1882
Les groupements cristallins. Conférence faite à la Société chimique de Paris (*Revue scientifique* des 30 juillet et 6 août 1887).
Recueil de données cristallographiques et physiques concernant les principales espèces minérales (Autographie, 67 pages). Feuilles distribuées chaque année aux élèves qui suivent le Cours de Minéralogie de l'École des Mines.. 1885

Comptes rendus de l'Académie des Sciences.

Note sur une roche *magnétipolaire* trouvée sur le puy Chopine, LX, 1068............. 1865
Sur les gisements stannifères du Limousin et de la Marche et sur quelques anciennes fouilles qui paraissent s'y rattacher, LXII, 223.. 1866
Présentation par M. E. de Beaumont de la Carte géologique de la Haute-Vienne, LXX, 325. 1870
Sur l'action que la silice et quelques oxydes analogues exercent, à haute température, sur le carbonate de soude, LXXV, 472.. 1872
Sur le système cristallin de plusieurs substances présentant des anomalies optiques, LXXXII, 1063 et 1164.. 1876
Sur la constatation de la présence du grisou dans l'atmosphère des mines (en commun avec M. *H. Le Chatelier*), LXXXVIII, 749.. 1879
Sur les températures d'inflammation des mélanges gazeux (en commun avec M. *H. Le Chatelier*), XCI, 825.. 1881
Sur la production du phosphure de fer cristallisé et du feldspath anorthite dans les incendies des houillères de Commentry, XCII, 933.. 1881
Sur la théorie de la polarisation rotatoire, XCII, 1155.. 1881
Sur la vitesse de propagation de l'inflammation dans les mélanges gazeux explosifs (en commun avec M. *H. Le Chatelier*), XCIII, 145.. 1881
Sur la vitesse de refroidissement des gaz aux températures élevées (en commun avec M. *H. Le Chatelier*), XCIII, 962.. 1881

Sur les chaleurs spécifiques des gaz aux températures élevées (en commun avec M. *H. Le Chatelier*), XCIII, 1014 1881
Sur les températures de combustion et la dissociation de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau (en commun avec M. *H. Le Chatelier*), XCIII, 1076 1881
Sur la nature des mouvements vibratoires qui accompagnent la propagation de la flamme dans les mélanges gazeux combustibles (en commun avec M. *H. Le Chatelier*), XCV, 599 1882
Sur les pressions instantanées produites pendant la combustion des mélanges gazeux (en commun avec M. *H. Le Chatelier*), XCV, 1352 1882
Sur le dimorphisme de l'iodure d'argent (en commun avec M. *H. Le Chatelier*), XCVII, 102 1883
Sur la variation, avec la pression, de la température à laquelle se produit la transformation de l'iodure d'argent (en commun avec M. *H. Le Chatelier*), XCIX, 157 1884
Sur les rapports qui existent entre les réseaux cristallins des différents corps, XCIX, 209 .. 1884
Sur diverses substances qu'Ebelmen avait préparées et non décrites, CV, 1260 1887
Sur le procédé de tirage des coups de mine dans les mines à grisou (en commun avec M. *H. Le Chatelier*), CVII, 96 1888
Sur la *lussatite*, nouvelle variété minérale cristallisée de silice, CX, 245 1890
Sur la variation qu'éprouvent, avec la température, les biréfringences du quartz, de la barytine et du disthène (en commun avec M. *H. Le Chatelier*), CX, 399 1890
Sur la tridymite et la christobalite, CX, 964 1890

Bulletin de la Société française de Minéralogie.

Sur la bravaisite, substance minérale nouvelle, I, 5-8 1878
Sur les cristaux à forme limite, I, 107-110 1878
Sur la théorie de l'hémitropie et en particulier sur l'hémitropie du disthène et du cuivre gris, II, 9-14 1879
Sur la forme cristalline du ferromanganèse, II, 47-50 1879
Observations sur la théorie des houppes vues dans les cristaux polychroïques, II, 72-78 .. 1879
Note au sujet de la boracite, II, 147-148 1879
Remarques sur la forme pseudo-cubique du diamant, II, 130 1879
Sur les propriétés optiques des mélanges isomorphes et sur les anomalies optiques des cristaux, III, 3-24 1880
Sur l'examen microscopique de quelques schistes ardoisiers, III, 101-103 1881
Remarques sur la symétrie des réseaux de la boracite et du grenat, IV, 15-16 1881
Sur quelques phénomènes de polarisation chromatique, IV, 66-71 1881
Sur la théorie des phénomènes produits par des croisements de lames cristallines et par des mélanges de corps isomorphes, IV, 71-79 1881
Sur l'isomorphisme des feldspaths tricliniques, IV, 96-111 1881
Sur quelques produits des incendies des houillères de Commentry, IV, 230-236 1881
Propriétés optiques de la prehnite d'Arendal, V, 70-71 1882
Sur la mesure de l'angle des axes optiques, V, 77-87 1882
Sur les anomalies optiques de la prehnite, V, 195-213 1882
De l'action de la chaleur sur les substances cristallisées, V, 214-243 1882
De l'action de la chaleur sur la houlandite, V, 255-260 1882
Sur le polychroïsme des cristaux, VI, 45-57 1883
Sur la chaleur latente correspondant au changement d'état cristallin de la boracite (en commun avec M. *H. Le Chatelier*), VI, 122-129 1883

Sur la détermination des indices principaux de la boracite, VI, 129-134 1883
Sur le dimorphisme de l'iodure d'argent (en commun avec M. *H. Le Chatelier*), VI, 181-184. 1883
Observation sur le dimorphisme du chlorate de soude, VII, 478-484.................. 1884
Sur l'isomorphisme des chlorates et des azotates et sur la vraisemblance de la quasi-identité de l'arrangement moléculaire dans toutes les substances cristallisées, VII, 349-401 1884
Observations sur les relations cristallographiques et optiques de la barytocalcite dans la série des carbonates, des azotates et des chlorates, VIII, 44............................ 1885
Sur la théorie des macles, VIII, 452-469 1885
Sur les hypothèses diverses proposées pour expliquer les anomalies optiques des cristaux, IX, 54-73 1886
Observation sur une Communication de M. Wyrouboff à propos de la définition de l'isomorphisme, IX, 115-121 1886
Sur la théorie de la réflexion totale cristalline d'après M. Liebisch, IX, 154-167........ 1886
Sur le réfractomètre de M. Émile Bertrand, IX, 167-171 1886
Sur une disposition particulière du goniomètre de Wollaston, X, 231-236 1887
Sur la cryptolite de Norvège, X, 236-238 1887
Sur la sellaïte, XI, 302-304 1888
Sur la forme cristalline du ferrochrome, XI, 304.................................... 1888
Sur quelques substances cristallisées préparées par Ebelmen, XI, 305-311 1888
Siliciure de fer et de manganèse, XII, 421-425 1889
Sur les alliages de fer et de chrome, XII, 425-427.................................. 1889
Sur les clivages du quartz, XIII, 60-62.. 1890
Sur la *lussatite*, nouvelle variété cristalline de silice, XIII, 63-66................. 1890
Sur la variation qu'éprouvent, avec la température, les biréfringences du quartz, de la barytine et du disthène, XIII, 123-129.. 1890
Sur la tridymite et la christobalite, XIII, 161-179.................................. 1890
Sur la mélanophlogite, XIII, 180-182.. 1890

Bulletin de la Société géologique de France.

Des oscillations séculaires des glaciers et des variations qu'elles accusent dans les éléments météorologiques du globe, 3e série, IV, 69-73 1875

Annales de Chimie et de Physique.

De l'action que la silice et quelques oxydes analogues exercent, à une température élevée, sur le carbonate de soude, 4e série, XXVIII, 86-108 1873

Journal de Physique.

Sur la théorie de la polarisation rotatoire, 1re série, X, 479-482 1881
Étude sur la combustion des mélanges gazeux explosifs (en commun avec M. *H. Le Chatelier*), 2e série, I, 173-183... 1882
De l'action de la chaleur sur la boracite et le sulfate de potasse, 2e série, II, 201-219 1883
Recherches sur la combustion des mélanges gazeux explosifs (en commun avec M. *H. Le Chatelier*), 2e série, IV, 59-84 1885

Sur le dimorphisme de l'iodure d'argent (en commun avec M. *H. Le Chatelier*), 2e série, IV, 305-311 1885
Sur la théorie de la réflexion totale cristalline d'après M. Th. Liebisch, 2e série, V, 389-405. 1886

Bulletin des séances de la Société française de Physique.

Sur les chaleurs spécifiques des gaz (en commun avec M. *H. Le Chatelier*), 308-327 ... 1888

Société des Sciences naturelles et archéologiques de la Creuse.

Découverte d'un gîte d'étain oxydé à Montebras 1858

Annales des Mines.

Note sur les gisements stannifères du Limousin et de la Marche et sur quelques anciennes fouilles qui paraissent s'y rattacher, 6e série, X, 321-352 1866
Note sur quelques points de la géologie du Chili (en commun avec M. *Ed. Fuchs*), 7e série, III, 67-102 1873
De la vitesse avec laquelle se propage l'inflammation dans un mélange d'air et de grisou et de la théorie des lampes de sûreté, 7e série, VII, 355-381 1875
Explication des phénomènes optiques anomaux que présentent un grand nombre de substances cristallines, 7e série, X, 60-196 1876
Revue des principaux travaux publiés sur la Minéralogie pendant les années 1877 et 1878, 7e série, XV, 238-312 1879
Note sur l'accident de Frameries (en commun avec M. *E. Vicaire*), 7e série, XV, 575-588. 1879
Sur les procédés propres à déceler la présence du grisou dans l'atmosphère des mines (en commun avec M. *H. Le Chatelier*) 7e série, XIX, 186-211 1881
Sur les propriétés optiques des mélanges cristallisés de substances isomorphes et sur l'explication de la polarisation rotatoire, 7e série, XIX, 256-313 1881
Du rôle des poussières de houille dans les accidents de mines (en commun avec M. *H. Le Chatelier*), 8e série, I, 5-98 1882
Sur les expériences sur la pression du grisou dans la houille, par M. Lindsay Wood, 8e série, I, 530-551 1882
Note sur l'indicateur de grisou de M. Liveing (en commun avec M. *H. Le Chatelier*), 8e série, III, 31-34 1883
Sur les lampes de sûreté (en commun avec M. *H. Le Chatelier*), 8e série, III, 35-68..... 1883
Recherches expérimentales et théoriques sur la combustion des mélanges gazeux explosifs (en commun avec M. *H. Le Chatelier*). *Premier Mémoire.* — Températures d'inflammation, 8e série, IV, 276-295 1883
Deuxième Mémoire. — Sur la vitesse de la propagation de la flamme, 8e série, IV, 296-378 1883
Troisième Mémoire. — Sur les températures de combustion et les chaleurs spécifiques des gaz aux températures élevées, 8e série, IV, 379-568 1883
Sur les travaux de la Commission prussienne du grisou (en commun avec M. *H. Le Chatelier*), 8e série, IX, 638-664 1886
Examen de diverses substances cristallisées préparées, mais non décrites par Ebelmen, 8e série, XII, 427-459 1887

Note sur une disposition particulière du goniomètre de Wollaston, 8e série, XII, 460-468. 1887
Étude des questions relatives à l'emploi des explosifs en présence du grisou. Rapports présentés à la Commission des substances explosives. *Premier Rapport*, 8e série, XIV, 227 1888
Second Rapport, 8e série, XIV 1888
Note théorique sur le calcul des températures de détonation et de la force des explosifs (en commun avec M. *H. Le Chatelier*), 8e série, XIV 1888
Note sur la quantité de chaleur qui peut être transformée en travail par la détente adiabatique d'un gaz, 8e série, XIV 1888
Résumé des Rapports adressés sur divers essais pratiques faits sur les explosifs de la Commission, 8e série, XVI, 15-123 1889

Bulletin de la Société de l'Industrie minérale.

Étude théorique sur les machines à air comprimé, 1re série, XII, 615-691 1867
Expériences sur les lampes de sûreté. Rapport présenté au nom de la Commission de l'industrie minérale, 1re série, XIII, 723-771 1868
Sur le gore blanc (en commun avec M. *E. Lescure*), 2e série, I, 517-523 1872
Congrès international des Mines et de la Métallurgie. Sur l'emploi des explosifs dans les mines à grisou, 3e série, III, 659-709 1889



TABLE DES MATIÈRES.

TRAVAUX SCIENTIFIQUES.

I. — MINÉRALOGIE.

1° CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE.

Étude des cristaux homogènes.

(*Traité de Cristallographie géométrique et physique*, t. I.)

Étude des cristaux non homogènes. Théorie des groupements cristallins

Macles.

Groupements pseudo-symétriques.

2° CRISTALLOGRAPHIE PHYSIQUE.

(*Traité de Cristallographie géométrique et physique*, t. II.)

Propriétés physiques en rapport avec la surface.

Propriétés physiques indépendantes de la surface.

Action de la chaleur sur les cristaux.

Modifications dans la biréfringence.

Modifications dans les groupements pseudo-symétriques.

Déshydratation avec conservation de la structure cristalline.

Polymorphisme.

Isomorphisme.

3° PROCÉDÉS DE MESURE.

4° DESCRIPTION ET ÉTUDE DE SUBSTANCES MINÉRALES OU ARTIFICIELLES.

Silice cristallisée.

Bravaisite.

Rhabdite.

Produits métallurgiques.

Étude de cristaux préparés par Ebelmen.

5° CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

II. — GÉOLOGIE.

Sur la géologie du Chili.
(En collaboration avec *Edmond Fuchs.*)

III. — PHYSIQUE.

Vitesse de propagation de l'inflammation.
(Seul et en collaboration avec M. *H. Le Chatelier.*)

Températures d'inflammation des mélanges gazeux.

(En collaboration avec M. *H. Le Chatelier.*)

Températures de combustion des mélanges gazeux. — Vitesse de refroidissement des gaz. Dissociation. — Chaleurs spécifiques gazeuses à haute température.

(En collaboration avec M. *H. Le Chatelier.*)

Températures de détonation des substances explosives.

(En collaboration avec M. *H. Le Chatelier.*)

IV. — MÉCANIQUE.

V. — ART DES MINES.

Lampes de sûreté.

Travaux faits au nom de la Commission du grisou.

(En collaboration avec M. *H Le Chatelier.*)

Mode de dégagement du grisou.

Sur les explosifs de sûreté.

(Recherches expérimentales auxquelles l'Auteur a pris part comme membre adjoint temporaire de la Commission des substances explosives.)

16619 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augustins, 55.